W świecie kryształów – hodowla

Stefan Sękowski

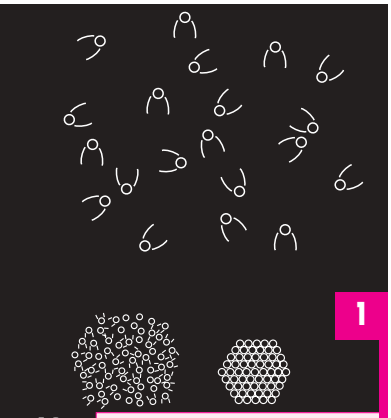
To nie żadna pomyłka, kryształy tak jak rośliny czy zwierzęta można hodować. Nie zawsze i nie każdemu jest dane w tej dziedzinie doścignąć matkę naturę. Mamy tu na myśli diamenty, szafiry, rubiny i inne kamienie szlachetne, a nawet tak pospolite jak krzemień czy antracyt. Barierą nie do pokonania dla chemika amatora jest konieczność stosowania bardzo wysokich temperatur, wielkich ciśnień, no i często czasu liczonego nieraz w całych latach.

Na szczęście istnieje wielka różnorodność kryształów, substancji nieorganicznych, i organicznych, z których chemik amator może z powodzeniem wyhodować piękne kryształy.

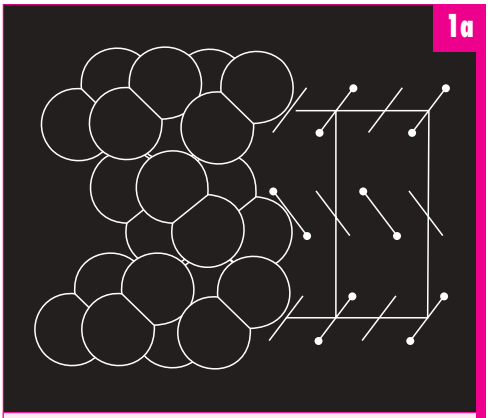
Jak wiemy, w przyrodzie istnieją 3 stany skupienia materii:
- gaz,
- ciecz,
- ciało stałe, rys. 1.

Z każdego z tych stanów możemy wytwarzać kryształy.

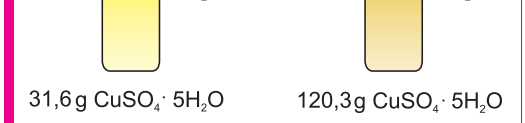
Poprzednim razem poznaliśmy zjawisko sublimacji. Niektóre pierwiastki, a również i związki, ogrzane do odpowiedniej temperatury nie topią się, ale przechodzą od razu w stan gazowy. I konsekwentnie przy ochładzaniu takich gazów pomijają one stan ciekły i od razu przechodzą w kryształy ciała stałego. To tak właśnie zachowują się jod, arszenik, naftalen czy kwas salicylowy.



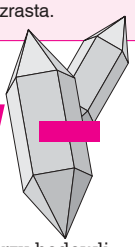
1 Stany skupienia materii, z których mogą powstać kryształy: gaz, ciecz i ciało stałe.



1a Ułożenie cząsteczek w kryształach jodu.



2 Rozpuszczalność $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ jest ściśle zależna od temperatury wody i razem z nią wzrasta.



Jednak najlepsze zastosowanie przy hodowli kryształów mają ciecze, a ściślej biorąc wodne, alkoholowe, benzenowe czy octanowe roztwory pierwiastków i ich związków. Wykorzystujemy tu zjawisko polegające na tym, że rozpuszczalność większości ciał rośnie razem ze wzrostem temperatury 2. I tak, gdy sporządzamy w temperaturze 60-80°C nasycony roztwór danego ciała, to w trakcie stygnięcia roztworu rozpuszczalność tego ciała maleje i właśnie dlatego wydzielają się kryształki.

JAKĄ WYBRAĆ ORDYNACJĘ?

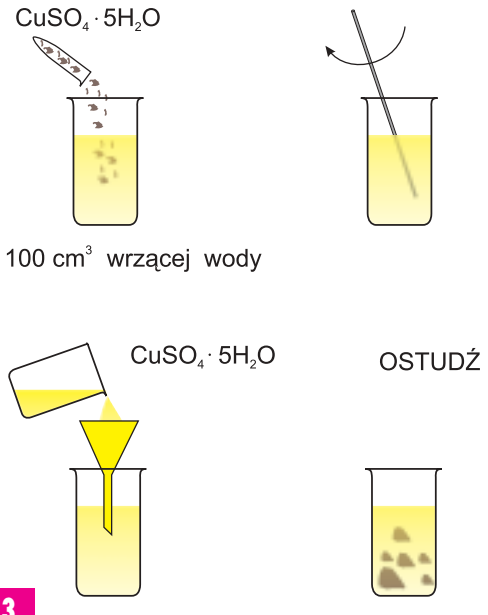
Postaramy się teraz wyhodować kilka większych albo całą gromadę maleńkich kryształów siarczanu miedzi $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Mają one piękny niebieski kolor.

Do 100 cm^3 wody ogrzanej aż do wrzenia wsypujemy około 200 g siarczanu miedzi $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. I teraz mieszamy całość na gorąco, tak żeby powstał roztwór nasycony i szybko go sączymy. Na sączku pozostaną resztki $CuS0_4 \cdot 5H_2O$, krystalizujące już w tej temperaturze i poza nim oraz zanieczyszczenia. Za to w zlewce otrzymamy intensywnie niebieski, klarowny roztwór.

I teraz musimy dokonać wyboru. Stosując analogię do ordynacji wyborczej do parlamentu, możemy:
- zastosować ordynację proporcjonalną albo
- zastosować ordynację większościową.

Przekładając to na język chemiczny: ordynacja pierwsza, zapewniająca wejście do parlamentu wielu drobnym partiom, u nas zaowocuje samoczynnym utworzeniem setek małych kryształków. Żeby to osiągnąć, zlewkę z gorącym nasyconym roztworem $CuSO_4$ nakrywamy kartką papieru i pozostawiamy w temperaturze pokojowej na 24 godziny. Jeżeli teraz stygnący roztwór będziemy uważnie obserwować, to szybko zobaczymy, że na dnie, ściankach, a może i na powierzchni

TEKST ŚREDNIO TRUDNY



3 Szybkie ostudzenie roztworu nasyconego w temperaturze wrzenia wody da nam niezliczoną ilość maleńkich kryształków $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

roztworu zaczną się pojawiać maleńkie grudeczki. W miarę upływu czasu będą coraz większe, aż wreszcie wypełnią niemal całe wnętrze zlewki. Są to drobne, zlepione ze sobą kryształy $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

Skąd się tam wzięły?

Kryształy $CuSO_4$ „narodziły się" podczas studzenia roztworu. Gdy temperatura roztworu nasyconego obniża się, roztwór staje się przesycony, a tym samym musi się z niego wydzielić nadmiar substancji stałej **3**.

A teraz zmieńmy ordynację z proporcjonalnej na większościową. Chcemy zamiast planktonu kryształów otrzymać jeden, no może tylko kilka kryształków $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, ale ładnych, dużych.

Żeby tego dokonać, w zlewce ze świeżo przesączonym gorącym i – co najważniejsze – przesyconym roztworem $CuSO_4$ zawiesimy na nitce 1 kryształek $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Ale to jeszcze nie wszystko. Co prawda wyeliminowaliśmy obcych czy też dzikich konkurentów zarodków krystalizacji, ale na to, aby kryształ nasz pięknie urósł (a może 2–3 kryształy?) potrzeba czasu, i spokoju. Nie wolno zlewki z roztworem nasyconym szybko oziębiać. W miarę stygnięcia roztworu rozpuszczalność $CuSO_4$ spada i powstają warunki do tego, żeby nasz nadmiar osiadał właśnie na zawieszonym kryształku i tym samym go powiększał. Ale z drugiej strony nie przesadzajmy z tym nadmiarem karmy dla naszego kryształka, bo nie będzie on mógł go strawić. Po prostu starajmy się zapewnić mu bardzo powolne stygnięcie roztworu. Poza tym konieczne jest staranne przykrycie naczynia choćby papierem, żeby wszechobecne drobiny kurzu nie osiadały na powierzchni roztworu i nie tworzyły zarodków krystalizacji.

Gdy roztwór osiągnie już temperaturę otoczenia, unieśmy papier i zlustrujmy dokładnie wnętrze zlewki, czy przypadkiem nie pojawił się już jakiś inny nieproszony kryształek. Jak już wszystko jest w porządku, pozostawmy nasz kryształ $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ na nitce w taki sposób, żeby znalazł się w środku roztworu **4**.

A co zrobić, jeśli wcześniej stwierdzimy, że w zlewce jest już większa lub mniejsza ilość kryształków intruzów?

Wtedy klarowny roztwór musimy koniecznie przelać do innej, czystej i suchej zlewki po to, aby pozbyć się konkurentów.

Jeżeli w roztworze takim zawiesimy kryształek na nitce, to w miarę stopniowego odparowywania wody kryształ będzie rósł. Niech no jednak na dnie pojawi się konkurencja, wtedy przyrost masy wynikający z ubytku wody rozdzieli się na wszystkich zainteresowanych, a szczególnie uprzywilejowani, ze względu na grawitację, będą ci na dole. Jeśli więc chcemy wyhodować jeden, ale duży kryształ, musimy cały czas pilnować, żeby w zlewce nie miał żadnych konkurentów.

Zlewkę z zawieszonym na nitce kryształem nakrywamy arkuszem trochę podziurkowanego papieru i pozostawiamy w spokojnym miejscu w temperaturze pokojowej na 6–8 dni. Po tym czasie powinniśmy już wyjąć z naczynia kryształ $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ wielkości orzecha włoskiego.

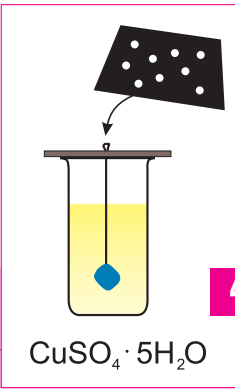
HODOWLA POSPIESZNA

Do zlewki wsypujemy 100 g siarczanu sodu $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, wlewamy 100 cm^3 wody, całość ogrzewamy do temperatury 50–55°C i na gorąco sączymy do kolebki destylacyjnej albo do kolbki stożkowej (erlenmajerki). Naczynie, do którego przesączamy roztwór $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, musi być zupełnie czyste i o wąskim wylocie. Po przesączeniu wylot naczynia zamykamy korkiem ze zwiniętej waty i naczynie ogrzewamy do wrzenia roztworu.

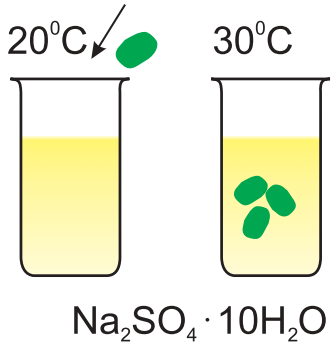
Teraz z naszym naczyniem musimy się już obchodzić bardzo ostrożnie, jak z przysłowiowym jajkiem. Stawiamy je, stale zamknięte watą, w odosobnionym miejscu, żeby było ochronione przed wstrząsami, a jednocześnie mogło ostygnąć do temperatury około 15–18°C. Wyjmujemy ostrożnie korek z waty i do roztworu wrzucamy jeden maleńki kryształek $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$.

To, co teraz nastąpi, można nazwać przyspieszonym filmem o rozwoju kryształów. Tak jak na specjalnie wykonanym filmie możemy w przeciągu kilku minut prześledzić poszczególne fazy, np. kiełkowania i wzrostu rośliny, tak teraz jesteśmy świadkami bardzo przyspieszonego wzrostu kryształów. To, co zwykle trwa całe godziny i dnie, teraz rozgrywa się na naszych oczach niemal w ciągu kilku sekund.

Do wrzuconego kryształka natychmiast przyrastają krystaliczne igły. W oczach stają się coraz grubsze, rozdzielają się, rozrastają, aż po chwili cała dotychczasowa ciekła zawartość naczynia zamieni się w jedną potężną bryłę krystaliczną. Dotknijmy teraz ręką ścianek naczynia. Są wyraźnie ciepłe. A przecież poprzednio roztwór miał temperaturę otoczenia.



4 Tak wygląda hodowla jednego dorodnego kryształu $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.



5 Przyspieszona hodowla bryły kryształów $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$.

Pomimo bezpośredniej widowiskowości takiej przyspieszonej krystalizacji, sam owoc procesu, kryształy $Na_2SO_4 \cdot 5H_2O$, nie prezentuje się specjalnie okazale. Stłoczone w zlewce kryształy tworzą zwartą masę ciała stałego, w którym poprzez ściany naczynia możemy dopatrzyć się cech krystalicznych.

KRYSTALIZACJA I CIEPŁO

Powróćmy jeszcze do doświadczenia z krystalizacją wodnego roztworu $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. Gdy do ostudzonego do temperatury pokojowej roztworu soli wrzucimy maleńki kryształek zarodek – to rozpocznie się błyskawicznie krystalizacja. Co ciekawsze, naczynie z roztworem, które przed chwilą miało temperaturę pokojową, w momencie rozpoczęcia się krystalizacji wyraźnie się rozgrzało. Umieszczony w naczyniu termometr wskaże temperaturę ok. 30°C, pomimo że poprzednia wynosiła ok. 18°C.

Zanim omówimy to zjawisko, wykonajmy podobne doświadczenie z jeszcze innym związkiem, a mianowicie tiosiarczanem sodu $Na_2S_2O_3 \cdot 2H_2O$. W tym miejscu przypominamy, że tiosiarczan sodu używany jest w farbiarstwie jako tzw. antychlor, a jednocześnie jest podstawowym składnikiem utrwalaczy fotograficznych. W tym miejscu ostrzegamy, że do naszych celów nadaje się jedynie związek krystaliczny. Jeżeli więc wejdziemy w posiadanie tiosiarczanu sodu w postaci białego proszku, musimy go na gorąco rozpuścić w wodzie, przesączyć i odstawić do krystalizacji. Następnego dnia w naczyniu zbiorą się duże, ładne, bezbarwne kryształy.

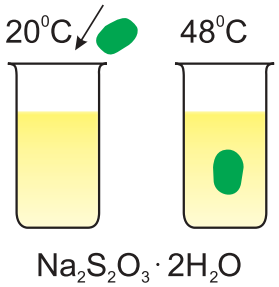
Co tu się właściwie przez to zmieniło?

Nastąpiło uwodnienie kryształów. Biały proszkowaty tiosiarczan sodu jest związkiem bezwodnym, a jego wzór ma postać $Na_2S_2O_3$. A po przekrystalizowaniu otrzymane bezbarwne, uwodnione, przejrzyste kryształy $Na_2S_2O_3 \cdot 2H_2O$ wsypujemy do czystej zlewki. Bez dodawania wody zlewkę razem z jej zawartością lekko ogrzewamy. Gdy temperatura wyniesie już ok. 48°C, kryształy tiosiarczanu sodu zaczną się topić. Powstałą ciecz musimy jeszcze chwilę ogrzewać, tak żeby jej temperatura wzrosła do 65–70°C i wtedy tę bezbarwną ciecz przesączamy przez sączek z bibuły do suchej i zupełnie czystej probówki.

W tym miejscu uprzedzamy wszystkich nieporządziuchów, że użycie naczyń nie dość starannie umytych całkowicie zepsuje wynik doświadczenia.

Po przesączeniu ciecz prawdopodobnie o tyle ostygnie, że zacznie krystalizować w probówce. Teraz wylot probówki zatykamy watą i ogrzewamy probówkę w naczyniu z gorącą wodą tak długo, aż znikną ślady ostatnich kryształków. Odstawiamy probówkę w miejsce, gdzie nie grożą jej żadne wstrząsy po to, żeby mogła spokojnie ostygnąć do temperatury otoczenia. Wtedy wyjmujemy korek z waty i do probówki wrzucamy 1 maleńki kryształek $Na_2S_2O_3 \cdot 2H_2O$.

Tak jak i w poprzednich doświadczeniach, skutek tego jednego maleńkiego kryształka będzie piorunujący. Nie minie nawet minuta, a cała ciecz w probówce zastygnie w postaci jednego kryształu. Co ciekawsze, probówka jest też wyraźnie ciepła. Nie, nie ciepła, ale nawet gorąca. Termometr umieszczony w jej wnętrzu wskazałby temperaturę ok. 48°C **6**.



6 Podczas krystalizacji przechłodzonego do temperatury 20°C wodnego roztworu tiosiarczanu sodu wydziela się ciepło, a temperatura wzrasta do 40°C.

I znów wracamy do pytania: dlaczego tak się dzieje? Jak wytłumaczyć takie zachowanie tiosiarczanu sodu, a poprzednio i siarczanu sodu?

Okazuje się, że obserwujemy zjawisko krzepnięcia tzw. cieczy przechłodzonej. Bardzo czysty, stopiony tiosiarczan sodu – jak zresztą i wiele innych ciał – pozostawiony w zupełnym spokoju daje się przechłodzić znacznie poniżej swojej temperatury krzepnięcia, czyli tutaj poniżej 48°C. Jednak w takim układzie silniejszy wstrząs albo wrzucenie obcego ciała stałego powoduje natychmiastową i bardzo szybką krystalizację całkowitej ilości ciekłego tiosiarczanu sodu. Podczas tej „spóźnionej" krystalizacji temperatura podnosi się do 48°C.

Taką zabawę z topnieniem i krzepnięciem tiosiarczanu można powtarzać nieskończoną ilość razy pod warunkiem, że zostanie utrzymana zupełna czystość.

Podobnie zachowuje się i roztwór $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. – Przy utrzymaniu odpowiedniej czystości daje się łatwo przechłodzić, zaszczepiony natychmiast krystalizuje, a jego temperatura podnosi się do ok. 30°C. Korzystając z ciekawych właściwości tiosiarczanu sodu, dawno, dawno temu wymyślono proste i praktyczne grzałki do rąk. Małą, płaską szczelnie zakorkowaną buteleczkę ok. 0,3 dm^3 napełnioną tiosiarczanem sodu, wstawiało do naczynia z gorącą wodą, a po stopieniu kryształów wyjmowało, i pozostawiało w spokoju. Podczas silnych mrozów, przed wyjściem z domu buteleczką trzeba było silnie wstrząsnąć i włożyć do rękawiczki albo kieszeni. Reszty już łatwo się domyślić. – Silny wstrząs zapoczątkował krystalizację tiosiarczanu sodu, a więc rozgrzanie buteleczki do 48°C. Ciepło takie utrzymywało się przez około pół godziny.

Spróbujmy i my odtworzyć taką grzałkę. Jest przecież prosta, a przy tym taka praktyczna.

Za miesiąc poznamy techniki hodowli kryształów dwu-, a nawet trójbarwnych. Radzimy dokładnie się z nimi zapoznać, bo po zakończeniu cyklu „W świecie kryształów" ogłosimy konkurs. Będzie on oczywiście związany z wykazaniem się biegłością w hodowaniu kryształów. ●