

Выращивание кристаллов из растворов в домашних условиях. Немного теории.

Хочется поделиться не столько своим практическим опытом (который небольшой), сколько теоретическими соображениями по выращиванию кристаллов из растворов в домашних условиях, которые возможно будут интересны другим.

1.0 движущих силах процесса кристаллизации.

Кристаллы выделяются и растут из насыщенного раствора. Насыщенный раствор - это кристаллы вещества и их раствор, находящиеся в равновесии. Однако если насыщенный раствор будет находиться в равновесии, то никакие кристаллы из него расти не будут, на то и равновесие. Чтобы кристаллы начали выделяться, и расти, насыщенный раствор надо вывести из равновесия, создать в нем пересыщение. Пересыщение определяется движущей силой процесса кристаллизации (разностью концентраций), эта сила стремится увеличить концентрацию вещества в растворе относительно равновесной концентрации в текущих условиях. Но так как концентрация насыщенного раствора это предельная концентрация (не рассматриваем вещества, которые легко образуют пересыщенные растворы), то из раствора начинают выпадать кристаллы, чтобы снизить пересыщение и вернуться к равновесию.

Движущими силами процесса кристаллизации из водного раствора являются температура, давление паров воды над раствором, могут быть и другие, например, снижение концентрации насыщенного раствора добавлением высаливающих веществ (растворителей). Но в общем случае для выращивания кристалла нужна скорость роста кристалла, которая равна движущей силе, умноженной на, скажем так, «фактор площади поверхности раствора» (массы раствора или др.).

Задача химика-любителя, выращивающего кристаллы, обеспечить скорость процесса кристаллизации и поддерживать её по возможности постоянной и достаточно долго, чтобы выросли кристаллы (монокристалл, друза). Величина скорости процесса должна быть соразмерна задаче, которую явно поставил (или подразумевал) перед собой химик. При высокой скорости процесса образуется множество мелких кристаллов. При малой скорости процесса получаются крупные кристаллы (монокристаллы), но время тратится много. При колебаниях величины движущей силы (периодическом ускорении) в процессе роста монокристалла, образуются его дефекты, связанные образованием дополнительных центров роста

кристаллов на его поверхности, с неравномерностью роста отдельных граней, появлением новых кристаллов.

2. Температура.

Так как при повышении температуры растворимость большей части веществ увеличивается, то снижение температуры раствора снижает растворимость. Из насыщенного раствора при снижении температуры выпадают кристаллы. Однако выпадающие кристаллы часто столь мелкие, что могут отбить охоту выращивания кристаллов. Например, если нагреть в стакане до кипения раствор медного купороса с расчетной концентрацией на достижение насыщения при 100°C , а потом снять с электроплиты, поставить на подставку и смотреть, как из раствора будут сыпаться мелкие кристаллы. Так как при домашнем выращивании кристаллов нас интересует получение крупных кристаллов, то можно попробовать ряд вариантов для достижения этой цели.

В общем случае это теплоизоляция охлаждаемого стакана с горячим раствором, т.е. снижение движущей силы процесса. Можно закрыть стакан с горячим раствором крышкой и обернуть легким теплоизолирующим материалом; лучше, если это будет тоже что-то вроде стакан из материала типа поролон, с дном и крышкой, куда можно будет быстро опустить стакан с горячим раствором. А это сооружение поместить в картонную коробку, которую в свою очередь в тоже поролон и ещё в одну коробку, в полиэтиленовый мешок.

Однако следует учитывать, что такая система (горячий стакан и его теплоизоляция) будет в первый момент приходить в равновесие. Горячий стакан будет достаточно быстро охлаждаться, нагревая поролон и коробку. Чтобы это учесть и получить более крупные кристаллы можно: а) прогреть поролон и коробку заранее, б) снизить расчетную концентрацию насыщения с 100°C до 80° (60°). Тут есть возможность поэкспериментировать, например, в поролон поместить массивную нагретую подставку из металла. Дальнейшим способом увеличения крупности кристаллов, после достижения комнатной температуры, является продолжение охлаждения той же теплоизолированной системы ниже комнатной температуры: зимой на балконе или в домашнем холодильнике с перестановкой во всё более холодные места.

При сильном охлаждении могут возникать разные фокусы, например, закристаллизоваться эвтектическая смесь (лед+ вещество). Я был минут 5 в шоке, когда вытащил фарфоровую емкость (на балконе было минус 20°C) с раствором медного купороса и не увидел купороса. Вместо синего раствора

или кристаллов я увидел в емкости белый порошок! Прошло еще минут пять, пока я вспомнил про эвтектическую смесь и понял, что белый порошок – это снег! Этот белый порошок (с маленькими редкими синими точками кристалликов) начал таять, потом я смыл его холодной водой, под ним оказались друзда кристаллов медного купороса сантиметровых размеров. Кстати хлористый натрий, при охлаждении ниже нуля, будет кристаллизоваться в виде дигидрата, который при температуре выше 0 °С разрушится, распадаясь на безводный хлорид натрия и воду.

Охлаждением насыщенного раствора удобно и достаточно быстро можно получать кристаллы, но это будет всегда сросшиеся кристаллы. Однако среди сросшихся кристаллов можно найти и отломить хорошие затравки (кристаллы размером в несколько миллиметров в поперечнике) для последующего выращивания до более крупных размеров.

Вероятность получения монокристалла этим способом в домашних условиях очень мала, даже если монокристалл использовать в качестве затравки. Однако, если условия разработать или подобрать и стабилизировать (контролировать) их, то охлаждением насыщенного раствора можно получать крупные кристаллы. Есть даже патент (Патент RU 2130978) на такой способ получения монокристаллов. Патент интересен тем, что нацелен на «получение кристаллов в домашних условиях». Цель довольно странная, обычно патент берут для промышленных целей.

3. Давление паров воды над раствором.

Среди многих рекомендаций по выращиванию кристаллов достаточно типична такая: получите насыщенный раствор поваренной соли в стакане, поместите в него кристаллик соли, и ждите, пока кристалл не вырастит до нужного размера. Кристалл, может быть, будет расти. Но может быть, и не будет расти, особенно если стакан с раствором прикрыть материалом, малопроницаемым для паров воды. А может быть кристаллик-затравка даже раствориться.

Дело в том, что в описанном эксперименте, движущей силой процесса кристаллизации является разность давления паров (температура и другие параметры не меняются), из-за которой вода испаряется из насыщенного раствора. Разность между давлением паров воды равновесным над насыщенным раствором и давлением паров воды в окружающей среде, в комнате, около стакана. Насыщенный раствор поваренной соли при комнатной температуре имеет над собой равновесное давление паров воды эквивалентное 75 % относительной влажности воздуха (о.в.в.) – это гигроскопическая точка чистого хлорида натрия. А вот давление паров в

комнате (в процентах о.в.в.) может быть разное. Оптимальным для человека в закрытых помещениях считается 40 – 60%. При относительной влажности в комнате в 60% о.в.в. движущая сила процесса испарения воды из насыщенного раствора будет положительна и будет составлять (пропорциональна): $75 - 60 = 15$ % о.в.в.

Но, если в комнате развешено мокрое белье, на кухне долго что-то кипятят, или на улице несколько дней подряд идет дождь, то относительная влажность в комнате может быть близка к 100%, например 90 % о.в.в. В этом случае, движущая сила процесса испарения воды из насыщенного раствора соли будет отрицательная, то есть раствор будет поглощать влагу из воздуха. За счет поглощенной влаги кристалл-затравка будет растворяться, а не расти. Если относительная влажность воздуха в комнате будет держаться около 75 % о.в.в., то никаких изменений с кристаллом не обнаружиться.

Тут две проблемы. Первая в том, что если температуру мы можем почувствовать рукой, да и термометр есть почти в каждой квартире, и более менее правильно показывающий, то относительную влажность человек плохо различает (только крайние случаи), а гигрометров обычно нет (но в магазинах они уже есть). Вторая проблема: какова гигроскопическая точка у вещества, кристаллы которого решили получить, обычно она не известна тому, кто решил вырастить кристалл в домашних условиях. Сведения о гигроскопических точках не во всех справочниках есть. Посоветую книгу, в конце которой приведены данные о гигроскопических точках – <http://www.lib.tpu.ru/fulltext/m/2011/m18.pdf>.

Техника выращивания кристаллов в домашних условиях за счет испарения воды из насыщенного раствора значительно проще и надежнее, чем выращивание при понижении температуры. Например, у медного купороса гигроскопическая точка при комнатной температуре – 97,5%, это очень высокая величина, она всегда выше, чем относительная влажность в комнате, т.е. движущая сила - гарантирована, и это одна из причин успешного выращивания кристаллов медного купороса даже школьниками, опыт всегда будет получаться.

4. Оптимизация условий роста кристаллов.

Затравку кристалла размером в несколько миллиметров лучше получить охлаждением насыщенного раствора, а выращивать крупный кристалл в домашних условиях, лучше испаряя воду из насыщенного раствора (изотермическим испарением).

Между размером кристалла и размерами емкости (стакана), в которой находится кристалл, должны быть вполне определенные размеры. Они

определяются тем, что при испарении определенной массы воды из стакана с раствором, в растворе выпадает определенная масса кристаллического вещества. Скорость испарения воды из емкости зависит (кроме величины движущей силы), от площади поверхности раствора.

Если в растворе нет затравки, то вся масса вещества выпадет в виде мелких кристаллов, равномерно образующихся на поверхности на дне по стенкам, на пылинках, на крупинках. Если в растворе есть кристалл-затравка, то определенная масса кристаллов будет осаждаться на поверхности затравки, и кристалл будет расти. В оптимальных условиях вся масса вещества должна осаждаться на кристалле-затравке, но для этого не должно выпадать лишнего вещества, скорость выпадения кристаллов не должна быть более некоторой величины, следовательно, и скорость испарения тоже должна быть не более определенного значения. Если в растворе, при наличии затравки, выпадают мелкие кристаллы рядом с затравкой, на ней или на поверхности раствора – это ясное указание, на то, что скорость испарения надо оптимизировать (снизить), что в разных местах раствора есть неравномерности по температуре и скорости испарения. Снизить скорость испарения воды из раствора двумя путями: а) изменяя скорость испарения воды из насыщенного раствора, б) задавая определенную относительную влажность в окружающей среде.

а) Скорость испарения воды из насыщенного раствора можно уменьшить за счет увеличения сопротивления потоку паров воды в воздухе на пути от поверхности насыщенного раствора с кристаллом в окружающую среду, например, положить картонную крышку с вырезами или салфетку из легкой ткани на емкость с раствором. Площадь вырезов регулируется и меняется под конкретную задачу: этап выращивания кристалла, свойства кристалла. Площадь поверхности раствора должна быть согласована с размерами кристалла (затравки). От краев кристалла до стенки емкости или поверхности раствора не должно быть более 1 – 2 сантиметров (см). Если размер кристалла до сантиметра, диаметр поверхности раствора не должен быть более 2 – 3 см, если кристалл вырос до 2 – 3 см, то оптимальный диаметр может быть увеличен до 4 – 5 см.

Если весь процесс выращивания монокристалла ведется в одной емкости, например, диаметром в 5 см, то вначале (при размере затравки в несколько миллиметров) емкость прикрывается картонкой-крышкой более чем на 2/3, так чтобы не допускать выпадения мелких кристаллов. Если мелкие кристаллы образуются, то их убирают, для этого сливают раствор над кристаллами в другую емкость, извлекают пинцетом кристалл-затравку (если необходимо убирают ножом наросшие кристаллы), чистят емкость,

помещают снова в неё кристалл и раствор, уменьшают площадь поперечного сечения воздуха, закрывая часть отверстий в картонке-крышке. По мере роста кристалла увеличивают площадь поперечного сечения прохождения воздуха (паров воды).

Слой раствора над кристаллом не надо увеличивать более чем на 1 – 2 см, особенно для сильновязких растворов, например, раствора сахара. Слой воздуха от поверхности раствора до верхнего края емкости тоже снижает скорость процесса.

Все рассуждения по этому подпункту нечего не стоят, если относительная влажность в комнате неизвестна и меняется.

б) Чтобы стабилизировать, оптимизировать и управлять ростом кристаллов надо, чтобы, как и температура, относительная влажность воздуха окружающей среды была постоянна. Для этого можно использовать насыщенные растворы веществ с известными гигроскопическими точками.

Если в герметично закрытой емкости поместить стакан с насыщенным раствором, например, сахара, у которого гигроскопическая точка равна 85,4 %, и ещё один стакан с насыщенным раствором, например, поваренной соли, с гигроскопической точкой 75,3 %, то вода (пары воды) будет перемещаться от поверхности раствора с высокой о.в.в. к поверхности раствора с низкой о.в.в. (изотермическая перегонка). В нашем случае, это приведет к тому, что раствор сахара начнет подсыхать, в нем увеличится число кристаллов, и они будут расти, раствор может полностью высохнуть, а в растворе поваренной соли начнут растворяться кристаллы и, если их не много, то они все полностью растворятся.

Удобство такого способа в том, что движущая сила процесса строго устанавливается заранее и не меняется, а скорость процесса легко контролируется визуально и регулируется в широком диапазоне.

5. Некоторые практические советы.

Практически, для выращивания кристаллов в несколько сантиметров, подойдут полимерные емкости (Фото 1). В такой закрытой ёмкости надо поместить насыщенный раствор с выращиваемым кристаллом и соль (насыщенный раствор), задающую влажность воздуха. В качестве стаканчиков для выращивания кристалла можно использовать стеклянную, керамическую или полимерную посуду. Вещество, задающее относительную влажность воздуха ниже гигроскопической точки выращиваемого кристалла, может расположено рядом в таком же стаканчике, а может быть просто рассыпано на дне полимерной емкости. В начале опыта это вещество может быть сухим, а по мере роста кристалла, оно будет увлажняться. Надо следить,

чтобы всегда были кристаллы, чтобы оно не растворилось полностью, лишний раствор убирать.



Фото 1. Емкость со стаканчиком, в котором находится насыщенный раствор с двумя кристаллами медного купороса. На дне емкости насыпан порошок поваренной соли. Емкость закрывается герметично, стаканчик частично картонкой с вырезами. Емкость в свою очередь помещается в металлическую кастрюлю, а кастрюля помещается в закрывающуюся ячейку шкафа.

Емкость для выращивания кристаллов (вместе с веществом, поглощающим влагу) не должна подвергаться прямому солнечному свету, сквознякам (очень не рекомендуется ставить на подоконнике), её лучше располагать в закрывающемся шкафу.

В качестве вещества, поглощающего влагу, лучше всего выбирать наиболее дешевые вещества: поваренная соль (г.т. = 75,3%), хлорид кальция (г.т. = 28,8%), соль для ванн.

Гигроскопические точки указаны для чистых веществ, в технических продуктах всегда есть примеси, которые, как правило, снижают гигроскопическую точку, особенно при небольшой влажности продукта.

6. Хранение выращенных кристаллов.

Так как все кристаллы, выращиваемые из водного раствора, гигроскопичны, т.е. при высокой относительной влажности воздуха (выше их гигроскопической точки) они поглощают влагу из окружающего воздуха, и растворяются в ней, то хранить их следует с учетом этого. То есть, кристаллы поваренной соли будут расплываться при о.в.в. выше 75,3 %. Но при влажности воздуха ниже 75 % о.в.в. (такую о.в.в. можно задать осушающим средством, например, силикагелем) хлорид натрия может храниться неопределенно долго без изменений. Это для безводных кристаллов.

Есть ещё кристаллогидраты - это вещества кристаллы, которых содержат химически связанную воду, например, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (медный купорос). Однако связь с водой у них не очень сильная, и при небольших изменениях условий хранения: повышение температуры, понижение относительной влажности воздуха (подсушивания), такие кристаллы отдают воду в атмосферу и разрушаются, превращаясь в порошок – этот процесс называется дегидратацией. Если выращен кристаллогидрат, то у него область стабильного существования (при комнатной температуре) по относительной влажности ограничена с двух сторон. Верхняя граница определяется гигроскопической точкой, выше которой кристаллогидрат поглощает влагу и растворяется в ней, как и безводное вещество. Нижняя граница области стабильного существования кристаллогидрата ограничена величиной относительной влажности начала дегидратации кристаллогидрата, при этом образуется кристаллогидрат с меньшим числом молекул воды или безводное вещество. Для медного купороса это 50 % о.в.в. *К сожалению, указать на надежные систематизированные справочные данные по поведению кристаллогидратов во влажном воздухе сообщить не могу, есть только сведения, разбросанные по статьям.* Поэтому кристаллогидраты можно хранить неопределенно долго во влажной атмосфере, если величина влажности находится в области стабильности такого вещества, например, кристаллы медного купороса будут стабильны при длительном хранении, если их поместить в герметичную емкость, в котором одновременно находится насыщенный раствор поваренной соли (тряпочка, смоченная насыщенным раствором поваренной соли).

Кристалл можно хранить в полиэтиленовом мешочке с защелкой, или в любой другой герметичной таре. Можно защитить кристалл, покрыв его лаком, но, в принципе, это, то же самое, что и поместить в полимерную упаковку. Такая защита резко уменьшает скорость процесса увлажнения, но не до нуля, и кроме того не изменяет движущую силу процесса (если упакованный кристалл находится в атмосфере с относительной влажностью

выше его гигроскопической точки). Чем герметичней упаковка (стеклянная банка с металлической крышкой) тем дольше может храниться кристалл.

Самым универсальным средством остановить разрушение/ растворение кристалла является ликвидация движущей силу процессов увлажнения/ дегидратации. Для этого надо поместить кристалл в герметичную емкость с насыщенным раствором этого же вещества, из которого он выращивался.

Ну, пожалуй, и всё.

Терещенко А.Г.

17.12.2016

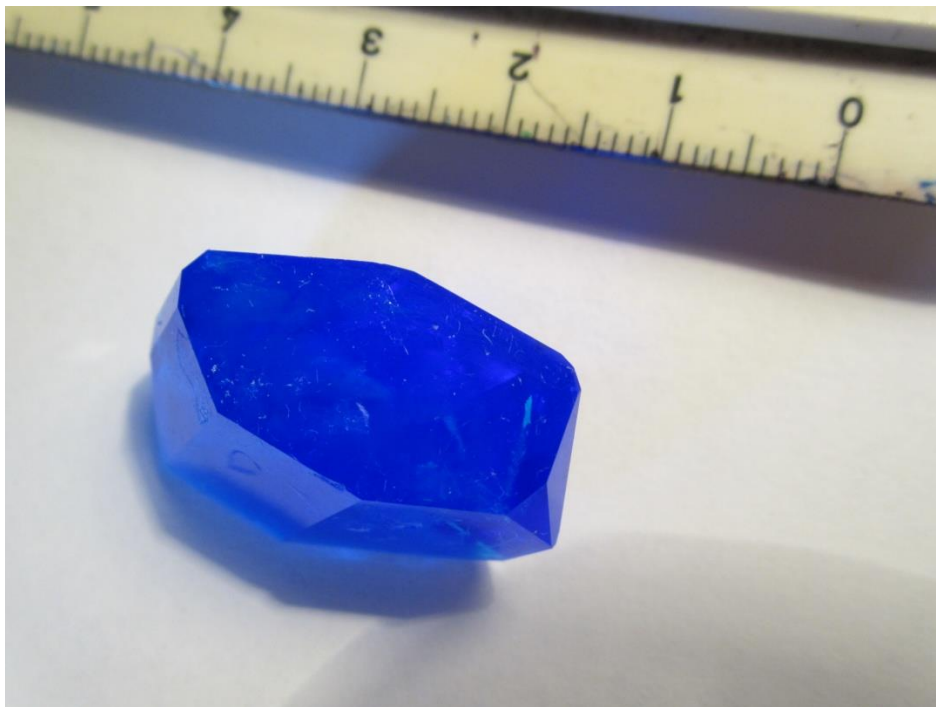


Фото 2. Подросший кристалл с фото 1.