

## ЗАРОЖДЕНИЕ И РОСТ КРИСТАЛЛОВ

Цель работы: изучение основных закономерностей зарождения и роста кристаллов из растворов на примере хорошо растворимых химических соединений.

Материалы и оборудование: реактивы, ступка фарфоровая, весы технические с разновесом, стаканы химические, плитка электрическая, сетка асбестовая, кристаллизатор, мензурка, стекла для закрывания стакана и кристаллизатора, воронка, палочка стеклянная для размешивания, бумага фильтровальная, штатив для воронки, пинцет, пластилин для крепления нити к крышке сосуда.

### 1. Общие представления о процессе кристаллизации

Кристаллические тела могут образоваться путем фазового перехода из любого неупорядоченного состояния: из паров, растворов, расплавов, из аморфного состояния или путем перекристаллизации из другой кристаллической фазы. Газ, жидкость, твердое тело, из которых происходит кристаллизация, называются *средами кристаллизации*. Кристалл представляет собой обычно более конденсированное, чем жидкость состояние вещества. В связи с этим кристаллизацию вещества можно назвать процессом насыщения ближних и дальних связей между составляющими частицами. Переход из жидкого состояния в кристаллическое происходит двойным путем: из раствора и из расплава.

Как известно, в определенном растворе при определенной температуре и давлении твердое вещество может растворяться до известного предела. В зависимости от этого различаются растворы ненасыщенные, насыщенные и пересыщенные.

Раствор, в котором при данных условиях возможно растворение добавочных порций твердого вещества, называют *ненасыщенным*. Раствор, в котором при данных условиях прибавление новых порций данного вещества не сопровождается их дальнейшим растворением и который вместе с тем не содержит избытка растворенного вещества, называется *насыщенным*. Поскольку растворимость вещества, как правило, возрастает с повышением температуры и уменьшается с ее понижением, возможно получение *пересыщенного* раствора, содержащего по сравнению с насыщенным избыток растворенного вещества. С течением времени избыток вещества из такого раствора обычно выпадает в осадок.

Пересыщенный раствор нельзя получить простым прибавлением к насыщенному раствору новой порции данного вещества. Эта новая порция не растворяется. Пересыщенные растворы твердых веществ в жидкостях получают

при следующих трех условиях: понижении температуры насыщенных растворов; испарении насыщенных растворов (температура неизменна) и некоторых химических реакциях.

При испарении из раствора удаляется почти исключительно растворитель; растворенное твердое вещество испаряется в ничтожно малых количествах и его испарение можно не принимать во внимание. Таким образом увеличивается число частиц растворенного вещества на единицу объема раствора, и раствор из насыщенного становится пересыщенным.

Пересыщение раствора может происходить также при химических реакциях. Так при смешении насыщенных растворов хорошо растворимых солей  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$  выпадает кристаллический осадок соли бария –  $\text{BaSO}_4$ , согласно реакции  $\text{BaCl}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 + 2\text{KCl}$ . Кристаллический осадок образуется вследствие весьма малой растворимости  $\text{BaSO}_4$  и образования этой солью пересыщенного раствора.

## 2. Возникновение кристаллических зародышей

В растворе хлористого натрия имеются положительно заряженные ионы натрия и отрицательно заряженные ионы хлора. С понижением температуры уменьшается энергия колебательных и поступательных движений этих ионов, большую роль начинают играть силы притяжения разноименно заряженных ионов. В пересыщенном растворе разноименно заряженные ионы, столкнувшись друг с другом, уже не расходятся. Поступательное движение каждого иона в отдельности прекращается, они прочно связываются силами притяжения. К двум ионам примыкает третий, четвертый и т.д. Такие цепочки можно назвать одномерными кристаллами.

Одномерные кристаллы, сближаясь друг с другом разноименными ионами, образуют двумерный кристалл. Из последних образуются фрагменты кристаллических решеток – мельчайшие кристаллики, называемые *кристаллическими зародышами*.

Пересыщенные растворы или переохлажденные жидкости, находясь в спокойном состоянии в герметически закрытом сосуде, могут сохраняться долгое время без выпадения из них кристаллов. С течением времени в большинстве случаев происходит самопроизвольная (спонтанная) кристаллизация.

Чтобы ускорить кристаллизацию пересыщенного раствора (или переохлажденной жидкости), в него вводят уже готовые кристаллики – зародыши данного вещества, или кристаллики соединений, изоморфных данному растворенному веществу. Кристаллизация может быть вызвана также микроскопическими или субмикроскопическими пылинками, попавшими в раствор из воздуха. Появлению кристаллических зародышей способствует энергичное перемешивание раствора, его встряхивание, трение стеклянной палочки о стенки сосуда. Все это ускоряет движение частиц растворенного вещества, способствует их правильной ориентировке относительно друг друга, их сцеплению друг с другом, образованию зародышей. Кристаллизацию могут вызвать и такие фак-

торы, как трещины, царапины на стенках сосуда, острые выступы и т.д. Зарождению кристаллов способствуют также электрические и магнитные поля, ионизирующее излучение, например,  $\gamma$ -излучение.

Форма кристаллов зависит от степени пересыщения раствора и относительной скорости нарастания различных его граней. Так например, в сильно пересыщенных растворах вырастают кристаллы алюмокалиевых квасцов в форме октаэдров, при уменьшении концентрации раствора появляются кристаллы в виде гексаэдра и ромбододекаэдра. Правильная симметричная форма роста кристаллов получается только при равномерном питании его граней пересыщенным раствором.

Резкие изменения относительной скорости нарастания граней вызываются присутствием в растворе примесей посторонних веществ. Если, например, в пересыщенном растворе квасцов растворить некоторое количество буры и поместить в такой раствор кристалл квасцов в виде октаэдра, то вскоре на нем появятся грани гексаэдра, притупляющие вершины. В дальнейшем будут нарастать почти исключительно грани октаэдра, в конечном итоге образуется кубический кристалл.

В лабораторной практике применяются два основных метода выращивания кристаллов из растворов: метод закрытой банки и метод испарения.

*Метод закрытой банки* – самый простой способ выращивания кристаллов. Насыщенный раствор нагревают до температуры, несколько превышающей температуру насыщения, выливают в банку с завинчивающейся крышкой и охлаждают до комнатной температуры. Если растворимость достаточно высока, и охлаждение происходит медленно, на затравке обычно вырастают хорошо образованные кристаллы.

При *методе испарения* банку накрывают куском ткани (закрепленным у края сосуда резиновым кольцом), который задерживает пыль и препятствует испарению. Сначала рост происходит за счет медленного охлаждения, но после того, как температура раствора достигает комнатной, дальнейший рост кристаллов осуществляется за счет диффузии молекул растворенного вещества к растущему кристаллу.

В этом методе проблемой является чрезмерно интенсивное образование зародышей у поверхности раствора. Иногда применяют вазелиновое масло, покрывающее внутренние стенки банки как раз над поверхностью раствора и препятствующие образованию кольца паразитных кристаллов, зарождающихся здесь и растущих в направлении верхней части банки. Такой рост обусловлен тем, что раствор поднимается за счет капиллярных сил по кристалликам и затем испаряется в верхней части кольца зародышей.

### 3. Порядок выполнения работы

Подготовить измельченную в порошок навеску той или иной соли, взятой в качестве материала для кристаллизации. Сведения о растворимости приведены в табл. 4.

Таблица 4

**Растворимость некоторых солей (в граммах на 100 см<sup>3</sup> воды)  
при различных температурах**

Температура, T °С	Алюмокалиевые квасцы	Натриевая селитра NaNO <sub>3</sub>	Сегнетова соль	Сернокислый магний (семиводный)	Медный купорос CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	Хлорат натрия NaClO <sub>3</sub>
0	3,9	73,0	42	76,9	31,6	45,1
10	9,52	80,6	54	96,5	36,95	–
20	15,13	88,5	90	119,5	42,31	49,7
30	22,01	96,6	150	146,3	48,81	–
40	30,92	104,9	234	179,5	56,90	56,5

Приготовленную навеску высыпать в химический стеклянный или фарфоровый стакан и налить с помощью градуированной мензурки требуемое количество воды. Практические рекомендации к приготовлению растворов:

**Сегнетова соль.** Приготавливают раствор, нагревая до полного насыщения, для выращивания кристаллов методом испарения, содержащий 130 г/100 см<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O. Для выращивания кристаллов в закрытой банке готовят раствор, содержащий 134 г/100см<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O.

**Алюмокалиевые квасцы.** Для метода испарения – 20 г/100 см<sup>3</sup>, для метода закрытой банки – 24 г/100 см<sup>3</sup>.

**Хромокалиевые квасцы.** Для метода испарения – 60 г/100 см<sup>3</sup>, для метода закрытой банки – 65 г/100 см<sup>3</sup>.

**Натриевая селитра.** Для метода испарения – 110 г/100 см<sup>3</sup>, для метода закрытой банки – 113 г/100 см<sup>3</sup>.

**Хлорат натрия.** Для метода испарения – 113,4 г/100 см<sup>3</sup>, для метода закрытой банки – 117,4 г/100 см<sup>3</sup>.

**Медный купорос.** Для метода испарения – 40 г/100 см<sup>3</sup>, для метода закрытой банки – 50 г/100 см<sup>3</sup>.

Закрывать стакан стеклом, нагреть его содержимое, чтобы ускорить растворение соли в воде. Полученный раствор необходимо отфильтровать через фильтровальную бумагу для удаления твердых частиц; это вмешательство и некоторое охлаждение раствора могут вызвать появление целого ряда зародышей. Их следует растворить повторным нагреванием.

Затем раствор слить в плоский сосуд (кристаллизатор), закрыть крышкой и дать спокойно остывать до следующего дня. В результате охлаждения и испарения получаем вначале насыщенный, а затем пересыщенный раствор. При этом в кристаллизаторе начинают выпадать кристаллики, вырастающие с течением времени.

В конце занятий или на следующий день после приготовления раствора выбрать несколько наилучших из выпавших кристаллов, а остальное снова растворить нагреванием. Затем отфильтровать раствор. Еще раз немного подогреть раствор на 10–15° для удаления нежелательных примесей и поместить

туда отобранные кристаллы. Для получения более или менее равномерно ограниченных кристаллических многогранников необходимо подвешивать их на нити к крышке сосуда или ткани, закрывающей кристаллизатор.

### **Контрольные вопросы**

1. При каких условиях возникают кристаллы в жидких растворах?
2. Как влияют скорости роста граней на форму кристалла?
3. Что такое концентрационные потоки, в чем состоит их влияние на процесс роста кристаллов?
4. Каков простейший метод выращивания кристаллов?
5. Охарактеризуйте процесс роста идеальных и реальных кристаллов.