

СУНЦ МГУ имени М.В. Ломоносова

Влияние различных факторов на размер, форму и цвет кристаллов
сульфата кобальта-аммония

Курсовая работа

ученицы 10 "Л"

Смокотиной А.А.

Научный руководитель:

доцент СУНЦ МГУ,

к.х.н. Н.И. Морозова

Москва 2018

Введение

Целью данной работы является изучение влияния температуры, концентрации раствора и длительности кристаллизации на размер, форму и цвет выпадающих кристаллов, оптимизация получения красивых кристаллов сульфата кобальта-аммония.

В ходе работы планируется решить следующие задачи: получить $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ из растворов различной концентрации при разной температуре, проследить зависимость размеров кристаллов, их формы и цвета от этих факторов, обработать результаты опытов и оптимизировать методику получения наиболее крупных и правильных кристаллов. Полученные данные можно использовать для выращивания монокристаллов этого вещества, которые сами по себе очень интересны.

Сульфат кобальта-аммония растворим в воде хуже, чем сульфат кобальта, это можно использовать для более полного выделения ионов металла из раствора.

Литературный обзор

Кристаллы – это симметричные тела, в которых составляющие их частицы (атомы, молекулы, ионы) расположены строго периодически, образуя геометрически закономерную кристаллическую структуру [1].

Форма кристаллов зависит от их внутреннего строения, а также от условий, при которых они образуются.

Внутреннее строение кристалла

Различие геометрических форм кристаллов тех или иных веществ связано с особенностями симметрии их кристаллических решёток. Обычно оценивают следующие элементы симметрии в монокристалле: оси, плоскости и центры симметрии. В 1890 году Е.С. Фёдоров провёл расчет всех возможных сочетаний элементов симметрии и установил, что число устойчивых сочетаний равно 230. По-видимому, этой цифрой исчерпывается всё многообразие возможных кристаллических структур в природе. Элементарная ячейка – это простейшая структурная единица, последовательным перемещением которой вдоль характеристических осей (их направление совпадает с направлением основных граней кристалла) можно воссоздать кристаллическую решётку в целом. Более ста лет тому назад А. Бравэ показал, что существует всего 14 типов элементарных ячеек [2] (рис. 1).

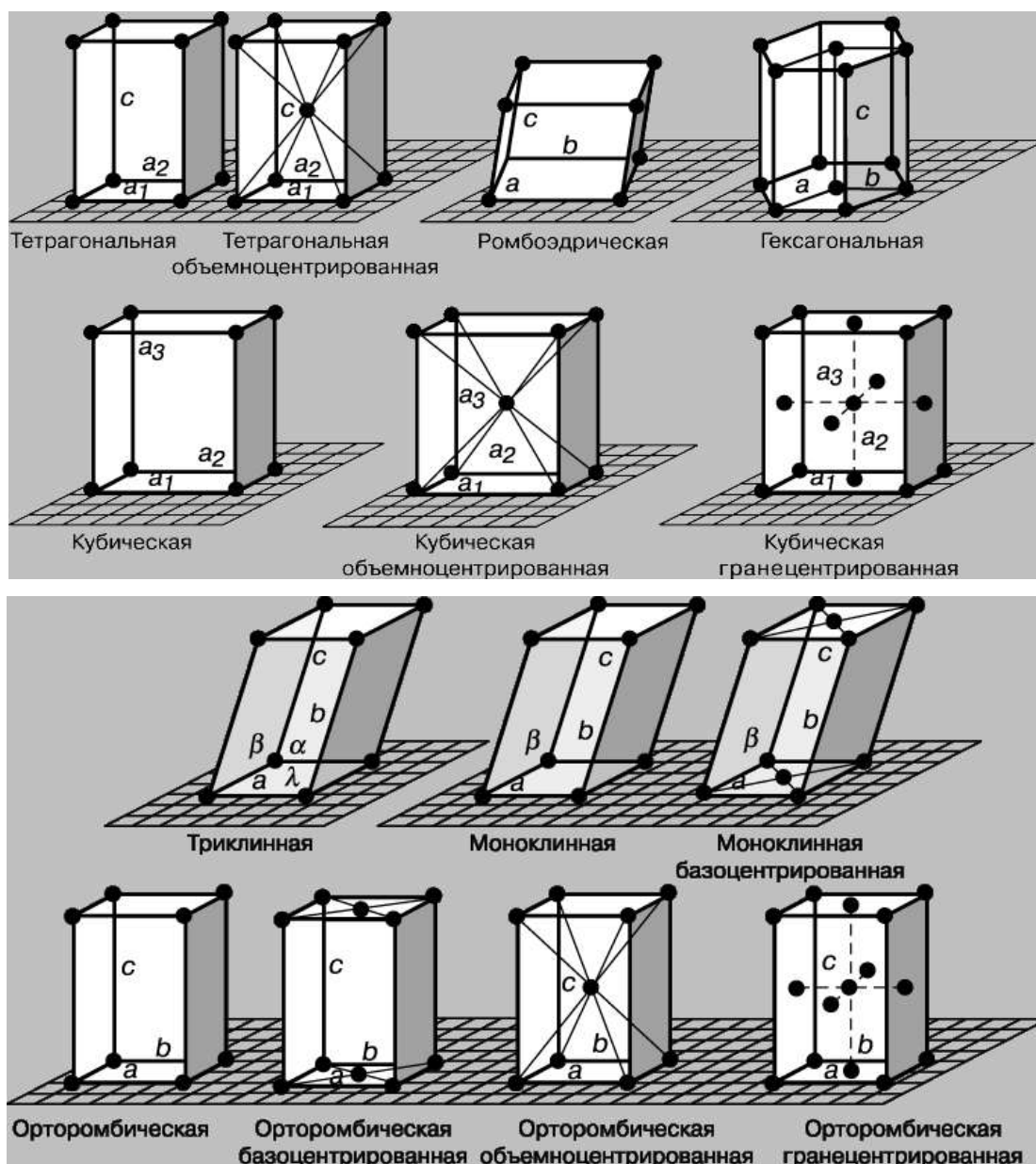


Рис. 1. Виды элементарных ячеек

Если рассматривать кристаллическую решётку в целом, то через узлы, в которых сидят атомы, можно мысленно провести узловые плоскости. Опыт показывает, что кристалл огранён плоскостями, наиболее густо усеянными узлами. Плоскости же пересекаются по рёбрам, на которых находится наибольшее количество узлов.

Рис. 2 дает вид кристаллической решетки перпендикулярно к ее грани; проведены следы некоторых узловых плоскостей, перпендикулярных к чертежу. Из сказанного ясно, что у кристалла могут развиваться грани, параллельные узловым плоскостям I и III, и не будет граней, параллельных редко усеянными узлами плоскостям II [3].

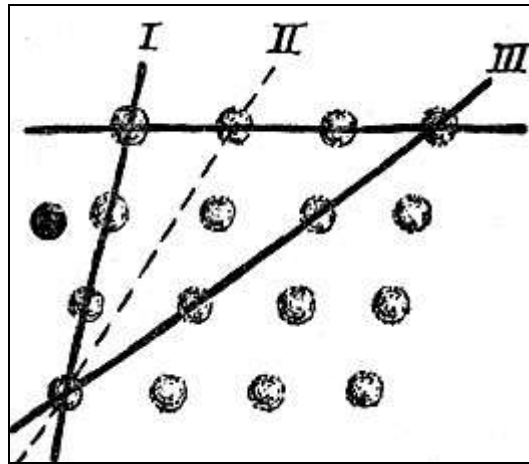


Рис. 2. Вид кристаллической решётки перпендикулярно к её грани

Геометрические формы, наблюдаемые в кристаллах, делят на 6 кристаллических систем (сингоний): кубическую (куб, октаэдр, тетраэдр), тетрагональную (тетрагональная бипирамида и тетрагональная призма), гексагональную (гексагональная бипирамида, ромбоэдр и гексагональная призма), ромбическую (ромбическая бипирамида и ромбическая призма), моноклинную (моноклиноэдрическая пирамида и моноклиноэдрическая призма), триклинную (триклинноэдрическая пирамида и триклинноэдрическая призма) [4] (рис. 3).

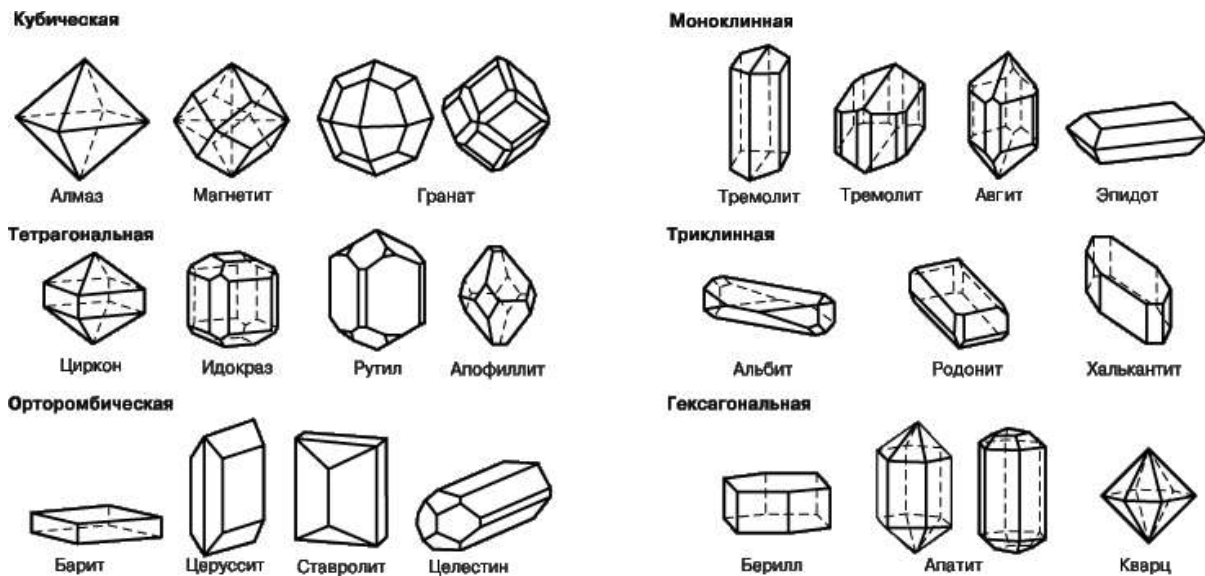


Рис. 3. Геометрические формы минералов, относящихся к разным кристаллическим сингониям

Внешние факторы, влияющие на форму кристалла

На скорость роста, совершенство формы и размеры кристаллов, кроме физико-химических свойств кристаллизующегося вещества, оказывают большое влияние степень и скорость пересыщения раствора, интенсивность его перемешивания, наличие растворимых примесей и температура кристаллизации.

При малых пересыщениях зарождение и рост кристаллов протекают с наименьшими скоростями. В этих условиях кристалл растёт за счёт присоединения отдельных ионов (или молекул) и двумерных зародышей, его грани развиваются равномерно и форма приближается к совершенной. Наоборот, при больших концентрациях раствора скорость роста кристаллов увеличивается в результате присоединения трёхмерных зародышей (более толстых слоёв) и микрообразований (блоков относительно большого размера). При этом увеличивается разность скоростей нарастания отдельных граней, и форма кристалла отклоняется от совершенной.

С увеличением концентрации раствора скорость роста кристаллов отстаёт от скорости образования зародышей (пересыщение расходуется преимущественно на образование новых зародышей), поэтому уменьшается средний размер образующихся кристаллов.

С повышением температуры возрастают скорость роста и размер кристаллов, так как увеличивается коэффициент диффузии кристаллизующегося вещества в растворе. В некоторых случаях изменение температуры может повлиять на форму кристалла, но как именно, сказать сложно: это зависит от свойств конкретного вещества. Можно предположить, что с повышением температуры форма будет отклоняться от совершенной из-за увеличения скорости образования кристаллов [5].

Нетрудно понять, что размер кристалла прямо пропорционален длительности кристаллизации. Форма кристалла от длительности кристаллизации не зависит. Она может меняться с течением времени, но под влиянием других факторов (в основном пересыщение раствора и изменение температуры или давления).

На изменение цвета кристалла могут влиять различные примеси, но это зависит от конкретного вещества. Например, кристаллы медного купороса при добавлении в раствор сульфата калия вырастают не синими, а голубыми.

Сульфат кобальта-аммония

Сульфат кобальта (II)-аммония относится к солям Тугтона, или шёнитам. Это двойные соли общей формулы $M_2^I M^{II} (SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Кристаллы относятся к моноклинной сингонии, могут принимать форму ромбоэдра, наклонной ромбической призмы, трапецоэдра (рис. 4).

Сульфат кобальта-аммония окрашен в красно-бордовый цвет, небольшая добавка сульфата цинка-аммония или цинка-калия осветляет кристаллы, а в больших количествах приводит к изменению их формы.

Растворимость, как и у большинства веществ, с повышением температуры увеличивается [6] (см. табл. 1).

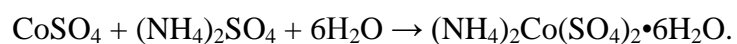


Рис. 4. Монокристаллы сульфата кобальта-аммония, последний – с добавлением сульфата цинка-аммония [6]

Таблица 1. Растворимость сульфата кобальта-аммония в воде при различных температурах

| Температура, °С | 0 | 10 | 20 | 25 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 |
|--|-----|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Растворимость (для безводной соли), г / 100 г воды | 6,0 | 9,2 | 12,6 | 14,7 | 17,0 | 21,9 | 27,0 | 33,5 | 40,0 | 49,0 | 58,0 | 75,1 |

Получить сульфат кобальта-аммония можно смешиванием подогретых растворов сульфата кобальта (II) и сульфата аммония в мольном соотношении 1:1, а в массовом примерно 6 к 5:



Способы кристаллизации

Есть несколько основных способов кристаллизации веществ:

- Постепенное охлаждение пересыщенного раствора в открытом или закрытом сосуде. Этот способ основан на том, что при понижении температуры растворимость вещества уменьшается, и излишки кристаллизуются.
- Удаление воды из насыщенного раствора открытым (испарение) или закрытым способом (выдерживание насыщенного раствора в эксикаторе над сильным осушителем (оксид фосфора (V) или концентрированная серная кислота)).
- Кристаллизация при химической реакции основана на выделении твердых продуктов в процессе взаимодействия растворенных компонентов. Такой способ кристаллизации возможен лишь в том случае, если растворимость получаемого кристалла будет ниже растворимости исходных компонентов. Обычно химические реакции в растворе протекают с достаточно большой скоростью, создаются высокие пересыщения и происходит массовое выделение мелких кристаллов. Ограничение скорости достигается либо использованием разбавленных растворов, либо регулированием скорости поступления веществ в зону реакции [7].

В данной работе будут использоваться второй и третий способы.

Экспериментальная часть

1. Реактивы

Для приготовления растворов использовались следующие реактивы:

- Аммоний сернокислый $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (хч)
- Цезий сернокислый Cs_2SO_4 (хч)
- Кобальт (II) сернокислый 7-водный $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (ч)
- Нитрат кобальта (II) 6-водный $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (хч)

2. Взвешивание

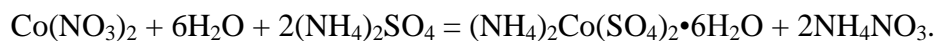
Реактивы взвешивали с использованием лабораторных весов (весы электронные учебные, ООО «Научные развлечения»). Точность взвешивания составляла 0,01 г. В качестве тары использовали пластиковые бьюксы.

3. Получение фотографий

Объекты фотографировали с помощью камеры смартфона Xiaomi Redmi 4A, качество изображения 13 мегапикселей, а также смартфона Huawei Honor 8, качество изображения 12 мегапикселей. Для получения увеличенного изображения объектов использовали цифровой микроскоп Miview Microscope (увеличение 5x – 200x, качество изображения 2,0 мегапикселя, диапазон фокусировки от 8 мм до 300 мм, светодиодное освещение, USB выход).

4. Получение кристаллов шестиводного сульфата кобальта (II)-аммония

Для приготовления 10 мл растворов с разным количеством сульфата кобальта-аммония сливали по 5 мл предварительно приготовленных растворов нитрата кобальта и сульфата аммония:



Необходимые массы реагентов рассчитывали, исходя из заданного количества продукта (табл. 2). В качестве отправной точки взяли количество вещества 0,0044 моль, так как столько молей сульфата кобальта-аммония содержится в насыщенном растворе при 20°C. Растворимость $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2$ равна 12,6 г на 100 г воды, следовательно, в 10 г воды растворится 1,26 г, что составляет $1,26/287 = 0,0044$ моль.

Таблица 2. Массы $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ для приготовления растворов нужной концентрации

| Количество вещества $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, моль | Масса $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, г | Масса $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, г |
|--|--|--|
| 0,0044 | 1,28 | 1,16 |
| 0,005 | 1,46 | 1,32 |
| 0,006 | 1,75 | 1,58 |
| 0,01 | 2,91 | 2,64 |
| 0,015 | 4,37 | 3,96 |

Растворимость нитрата кобальта при 25°C составляет 102,5 г / 100 г воды [8], а сульфата аммония – 76,9 г / 100 г воды [9], что заведомо превышает концентрации исходных растворов, поэтому в 5 мл воды реагенты должны были раствориться полностью. При растворении нитрата кобальта на дне стаканчиков оставалось небольшое количество твердого вещества темно-бордового цвета. Его отфильтровали.

Далее в одной группе образцов кристаллизация проводилась при 24°C (комнатная температура), а во второй – при 33°C (теплый шкаф).

5. Получение кристаллов шестиводного сульфата кобальта (II)-цезия

Растворы получали по методике, аналогичной описанной в предыдущем разделе, из шестиводного сульфата кобальта и сульфата цезия согласно уравнению

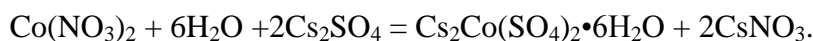


Растворимость сульфата кобальта при 33°C составляет примерно 40 г / 100 г воды [10], поэтому максимальное количество данной соли, способное удержаться в растворе, около 0,007 моль. Растворимость Cs_2SO_4 при этой температуре гораздо больше (примерно 185 г / 100 г воды [10]), поэтому лимитирующим фактором является растворимость сульфата кобальта, и расчет приготовления раствора с максимальной концентрацией делался именно исходя из нее (табл. 3).

Таблица 3. Массы $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и Cs_2SO_4 для приготовления растворов нужной концентрации

| Количество вещества $\text{Cs}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, моль | Масса $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, г | Масса Cs_2SO_4 , г |
|--|---|------------------------------------|
| 0,0044 | 1,24 | 1,59 |
| 0,005 | 1,41 | 1,81 |
| 0,006 | 1,69 | 2,17 |
| 0,007 | 2 | 2,53 |

Другую группу образцов получали из шестиводного нитрата кобальта и сульфата цезия согласно уравнению



Расчеты приведены в табл. 4.

Таблица 4. Массы $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и Cs_2SO_4 для приготовления растворов нужной концентрации

| Количество вещества $\text{Cs}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, моль | Масса $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, г | Масса Cs_2SO_4 , г |
|--|--|------------------------------------|
| 0,0044 | 1,28 | 3,26 |
| 0,005 | 1,46 | 3,7 |
| 0,006 | 1,75 | 4,44 |
| 0,01 | 2,91 | 7,4 |

Чтобы избежать проблем, которые возникли с нитратом кобальта в первом эксперименте, он был растворен в большем количестве воды (7 мл), а сульфат цезия – в 3 мл воды (только в первых трёх опытах, в последнем соли растворялись в 5 мл воды), но

бордовый осадок на дне стакана с нитратом кобальта все равно остался. Скорее всего, реактив изначально содержит нерастворимую примесь. Отделили ее фильтрованием и слили растворы.

Кристаллизация обеих групп образцов проводилась при 33°C.

6. Выращивание монокристаллов шестиводного сульфата кобальта (II)-аммония

Для выращивания монокристаллов в качестве затравки было выбрано 2 кристаллика правильной формы, выпавших из раствора с количеством $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,006 моль. Кристаллики были прикреплены к ниточкам, опущены в насыщенный раствор соли и оставлены при 24°C.

Обсуждение результатов

Эксперимент №1 (Кристаллизация $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при 24°C)

После сливания растворов проводились наблюдения за ростом кристаллов (см. табл. 5).

Таблица 5. Наблюдения за первой группой образцов

| Количество вещества, моль | 1-ый день | 2-ой день | 5-ый день | 12-ый день |
|---------------------------|---|---|---------------------------|----------------------------|
| | | | Размеры кристаллов, мм | |
| 0,0044 | Через час появились очень мелкие кристаллы (рис. 5). | Мелкие, все примерно одного размера (рис. 6). | 0,8 | 1-2 В среднем: 1,5 |
| 0,005 | Через час появились кристаллы, немного крупнее, чем в первом стакане (рис. 7, 8). | Кристаллы разных размеров (рис. 9). | 1-1,2 | 1,2-3 В среднем: 2,1 |
| 0,006 | Через час выпало много довольно крупных кристалликов (рис. 10). | Большая часть крупные (рис. 11). | 2,5-4,5 В среднем: 3,5 | 2-5,5 В среднем: 3,75 |
| 0,01 | Через 5 минут появились кристаллики разных размеров (рис. 12, 13). | Рис. 14 | 1,5-3,5 В среднем: 2,5 | 2,8-3,5 В среднем: 3,15 |
| 0,015 | Сразу выпало множество кристаллов. | Рис. 15 | 1-2 В среднем: 1,5 | 1,5-3 В среднем: 2,25 |

В растворе с 0,0044 моль $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2$ через час появились мелкие кристаллы, которые в дальнейшем равномерно увеличивались в размере (см. рис. 5, 6). Они были довольно правильной формы, но это сложно точно оценить из-за столь небольших размеров.

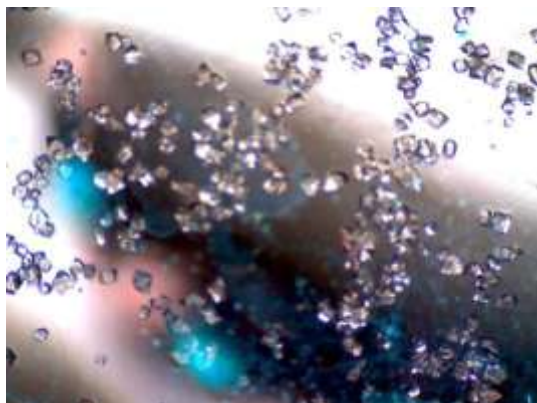


Рис. 5. $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,0044 моль, фото с помощью микроскопа), 1-й день



Рис. 6. $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,0044 моль), 2-й день

Из раствора с 0,005 моль $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2$ кристаллы, как и в первом случае, выпали примерно через час. Они были правильной формы, но тоже очень мелкие (см. рис. 7, 8). В дальнейшем они росли неравномерно: какие-то получились крупнее, какие-то мельче (см. рис. 9).



Рис. 7. $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,005 моль, фото с помощью микроскопа), 1-й день



Рис. 8. $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,005 моль), 1-й день



Рис. 9. $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,005 моль), 2-й день

В растворе с 0,006 моль $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2$ меньше, чем через час, появились довольно крупные кристаллики чуть менее правильной формы (см. рис. 10, 11). Увеличивались в размере они неравномерно: в конце эксперимента были как мелкие, так и очень крупные кристаллы.



Рис. 10. $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,006 моль), 1-й день



Рис. 11. $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,006 моль), 2-й день

Через 5 минут после сливания растворов с количествами веществ в расчете на 0,01 моль $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2$ появились кристаллы правильной формы (см. рис. 12-13), но впоследствии некоторые из них срослись друг с другом (см. рис. 14). Кристаллы увеличивались в размере равномерно.

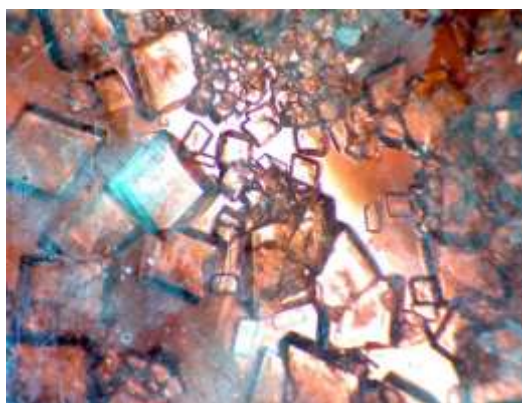


Рис. 12. $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,01 моль, фото с помощью микроскопа), 1-й день



Рис. 13. $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,01 моль), 1-й день



Рис. 14. $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,01 моль), 2-й день

Из раствора с 0,015 моль $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2$ сразу выпало множество кристаллов не очень правильной формы. В дальнейшем они росли равномерно (см. рис. 15).



Рис. 15. $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,015 моль), 2-й день

На основании этого эксперимента можно сделать вывод о том, что при недостаточной концентрации раствора кристаллы вырастают правильной формы, но слишком мелкие, а при избыточной – довольно крупные, но неправильные. В данном случае оптимальным оказалось количество продукта 0,006 моль (среднее). При средней концентрации кристаллы получаются крупные, так как изначально образуется меньшее количество зародышей, и при постепенном испарении воды на каждом из них кристаллизуется большее количество вещества. Но большую роль играет тот факт, что рост кристаллов протекает с разной скоростью, и некоторые кристаллы остаются маленькими, но зато на долю других остаётся ещё большее количество вещества, и они получаются более крупными.

Эксперимент №2 (Кристаллизация $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при 33°C)

После сливания теплых растворов сразу в большинстве случаев образования кристаллов не происходило, но далее в целом кристаллы получились гораздо больше по размеру, чем в первой группе (табл. 6).

При 33°C вода из раствора довольно быстро испарялась, поэтому на 4-ый день кристаллы были залиты насыщенным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2$, чтобы можно было продолжать наблюдения.

Таблица 6. Наблюдения за второй группой образцов

| Количество вещества, моль | 1-ый день (30 минут после сливания растворов) | 2-ой день | 3-ий день | 8-ой день |
|---------------------------|--|---|------------------------|-------------------------|
| | | | Размеры кристаллов, мм | |
| 0,0044 | - | - | 14 (рис. 16) | 11, 12, 12 (рис. 17) |
| 0,005 | - | - | 6, 10, 16 (рис. 18) | 7, 17 (рис. 17) |
| 0,006 | - | Несколько крупных кристаллов (рис. 19) | 8, 9, 13 (рис. 20) | 7, 12 (рис. 17) |
| 0,01 | Множество кристаллов размером 0,5-1 мм | Кристаллы размером 0,5-1,2 мм | 0,8-2 (рис. 21) | 2-2,2 (рис. 17) |

Первые два дня из раствора с 0,0044 моль $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2$ ничего не выпадало, на третий день образовался большой кристалл неправильной формы (см. рис. 16). Впоследствии он распался на 3 более мелких кристалла, один из которых имел довольно правильную форму (см. рис. 17).



Рис. 16. $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,0044 моль, 3-й день)



Рис. 17. $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, кристаллизовавшийся при 33°C , 8-й день

Из раствора с 0,005 моль $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2$ первые два дня ничего не выпадало, на третий день образовались 3 кристалла (6,10 и 16 мм) неправильной формы (см. рис. 18). Затем после добавления насыщенного раствора, скорее всего, произошла частичная перекристаллизация: самый маленький кристалл растворился, а два других приобрели более правильную форму (см. рис. 17).



Рис. 18. $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,005 моль, 3-й день)

В растворе с 0,006 моль $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2$ на второй день образовалось 3 крупных кристалла правильной формы (см. рис. 19), а ещё через день появились мелкие кристаллики (см. рис. 20). После добавления насыщенного раствора, как и в предыдущем случае, скорее всего, произошла перекристаллизация. В результате образовались 2 кристалла красивой и правильной формы (7 и 12 мм) (см. рис. 17).

В растворе с 0,01 моль $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2$ сразу образовалось множество мелких кристалликов, которые впоследствии равномерно увеличивались в размере (см. рис. 21). Среди них были кристаллы как правильной формы, так и сросшиеся между собой зёрна.



Рис. 19. $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,006 моль, 2-й день)



Рис. 20. $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,006 моль, 3-й день)



Рис. 21. $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,01 моль, 3-й день)

В этом эксперименте кристаллы получились гораздо крупнее, чем в первом, хоть и менее правильной формы. Так получилось из-за того, что скорость кристаллизации при 33°C гораздо выше, чем при 24°C (из-за более быстрого испарения воды). Образование мелких кристалликов наблюдалось только в растворах с изначальным количеством соли 0,006 и 0,01 моль. В более разбавленных растворах их не было. Скорее всего, это связано с тем, что при повышенной температуре растворимость соли довольно высокая, и мелкие зёрна, если они не успели развиться, полностью растворяются из-за неравномерного распределения

вещества по объёму раствора. Оптимальным количеством вещества для кристаллизации из 10 мл раствора при данной температуре оказалось также 0,006 моль.

Эксперимент №3 (Кристаллизация $\text{Cs}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, приготовленного из сульфата кобальта)

Первые два дня после сливания растворов ничего не происходило, зато на третий день выросли неправильные, но очень большие кристаллы. Дальше наблюдения не проводились, так как вода быстро испарялась.

В растворе с 0,0044 моль $\text{Cs}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2$ вырос кристалл размером 24 мм, точнее, сросток двух кристаллов. Форма относительно правильная (рис. 22).



Рис. 22. $\text{Cs}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,0044 моль)

В растворе с 0,005 моль $\text{Cs}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2$ образовались кристаллы разных размеров (рис. 23). Некоторые из них срослись (довольно мелкие), но были и крупные, правильной формы.



Рис. 23. $\text{Cs}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,005 моль)

В растворе с 0,006 моль $\text{Cs}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2$ образовался большой сросток довольно крупных кристаллов неправильной формы (рис. 24). В растворе с 0,007 моль $\text{Cs}_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2$ так же, как и в предыдущем случае, образовался сросток. Он состоял из кристаллов разных размеров и формы (рис. 25).

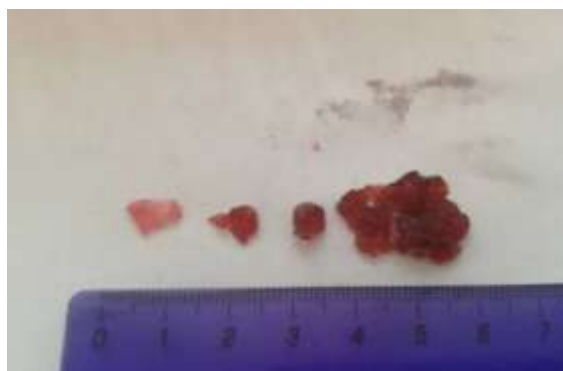


Рис. 24. $Cs_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0,006 моль)

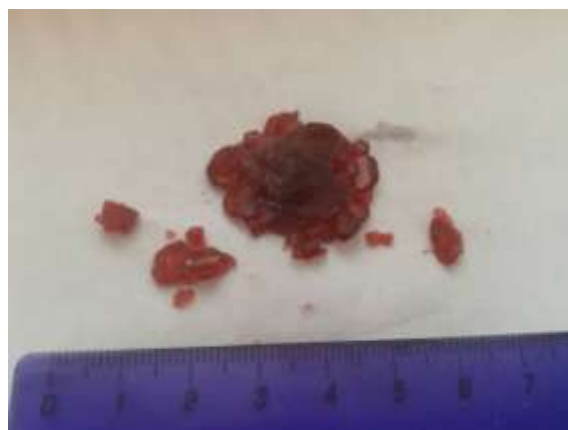


Рис. 25. $Cs_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0,007 моль)

В двух последних случаях кристаллизация проходила слишком быстро, поэтому произошло образование сростков, что не очень хорошо. К тому же там из-за высокой концентрации исходных растворов изначально образовалось большое количество центров кристаллизации и, соответственно, много мелких зёрен. В первом опыте, по-видимому, кристаллизация изначально шла всего вокруг двух центров, поэтому кристаллы получились очень большие, и их форма во многом зависела от размеров стакана. Контакт нижней стороны кристаллов с раствором был затруднён, поэтому они получились плоскими. Оптимальным количеством вещества в данном эксперименте, на мой взгляд, является 0,005 моль, так как при этом расчетном количестве продукта кристаллы получились средних размеров и довольно правильной формы.

Эксперимент №4 (Кристаллизация $Cs_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, приготовленного из нитрата кобальта)

Через день после сливания растворов в стаканах наряду с розовыми кристаллами закристаллизовалось белое вещество, предположительно соль цезия. Форма розовых кристаллов была непохожа на форму сульфата кобальта-цезия (рис. 26). Вероятно, произошла обменная реакция (1) и отдельная кристаллизация сульфата кобальта и нитрата цезия, растворимость которых (при 25°C 37,6 и 27,0 г/100 г воды соответственно)

существенно меньше растворимости сульфата цезия и нитрата кобальта (181 и 102,5 г / 100 г воды) [10].

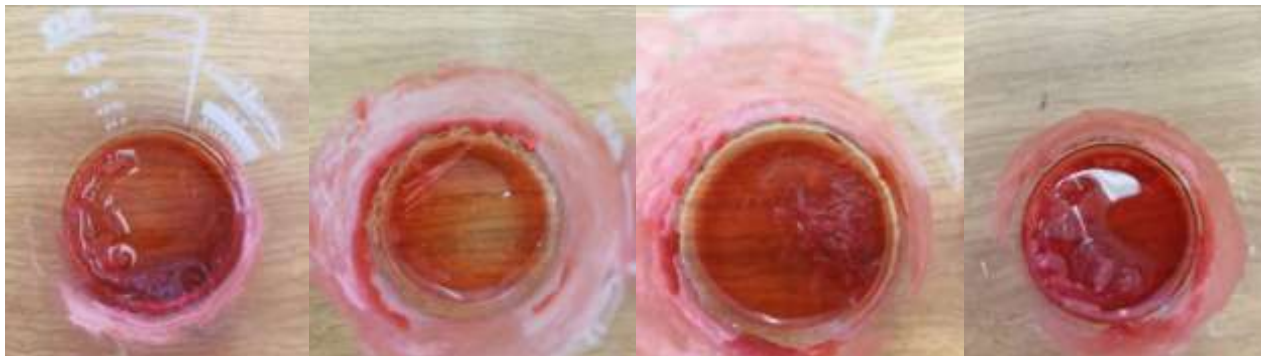


Рис. 26. Кристаллы, образовавшиеся в растворе, приготовленном из нитрата кобальта и сульфата цезия

Выращивание монокристаллов шестиводного сульфата кобальта (II)-аммония

При очень медленном испарении воды за 3 месяца выросли 2 монокристалла с параметрами 19×14×10 мм и 18×14×11 мм. По мере надобности к ним приливали насыщенный раствор соли. Кристаллы имели форму искажённой наклонной шестиугольной призмы (рис. 27).

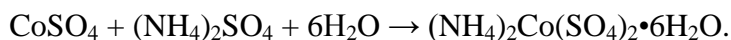


Рис. 27. Монокристаллы $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

На основании проведённых опытов можно сформулировать принципы получения крупных и правильных кристаллов: лучше сливать разбавленные растворы, чем концентрированные, но следить за тем, чтобы не образовывалось много центров кристаллизации, чтобы образующиеся кристаллы не мешали друг другу расти и были крупнее. Также нужно выбрать температуру, при которой вода испаряется не слишком быстро (около 30°C) и подождать некоторое время, чем больше – тем лучше.

Мы предлагаем следующую **методику** получения наиболее крупных и правильных кристаллов $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:

1. Приготовить растворы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и CoSO_4 в расчёте на 0,006 моль продукта, исходя из уравнения реакции:



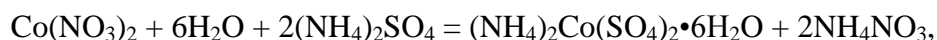
Для этого нужно:

- а) Растворить 0,79 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в 3 мл воды.
- б) Растворить 1,69 г $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 7 мл воды.

2. При 30°C аккуратно слить тёплые растворы в стакан, накрыть листом бумаги и оставить кристаллизоваться при этой температуре – через некоторое время должны образоваться кристаллы.

3. После испарения большей части воды при желании можно залить кристаллы насыщенным раствором соли.

В принципе, в качестве исходной соли для получения гексагидрата сульфата кобальта-аммония нитрат кобальта тоже подходит. Его преимущество в том, что он лучше растворим в воде. Тогда, исходя из уравнения реакции:



- а) Растворить 1,75 г $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 5 мл воды.
- б) Растворить 1,58 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в 5 мл воды.

Дальше см. пункты 2 и 3.

Выводы

1. При повышении температуры кристаллы получаются более крупными и менее правильной формы.
2. При высоких концентрациях сливаемых растворов кристаллы также получаются более крупными и менее правильной формы.
3. Кристаллы двойных солей лучше получать из исходных солей с одинаковыми анионами, если растворимость исходных солей достаточно высокая.
4. На основании проведённых экспериментов предложена оптимальная методика их получения.
5. С её помощью были получены затравки для выращивания монокристаллов.

Литература

1. Мир кристаллов. [Электронный ресурс]. URL: <https://mirkristallov.com/vnutrennee-stroenie-kristallov> (дата обращения 18.11.17).
2. Филиппов Э.Л., Коровин Н.В.. Курс общей химии. – М.: Высшая школа, 1990. Гл. III.3, с. 65.
3. Библиотека по физике. [Электронный ресурс]. URL: <http://physiclib.ru/books/item/f00/s00/z0000016/st015.shtml> (дата обращения 19.11.17).
4. Михайленко Я.И. Курс общей и неорганической химии. – М.: Высшая школа, 1966. С. 132-133.
5. Гельперин Н.И. Основные процессы и аппараты химической технологии. – М.: Химия, 1981. Том 2, с. 687-689.
6. Выращивание кристаллов. [Электронный ресурс]. URL: https://sites.google.com/site/crystallsgrowing/crystal_compounds/sulfates-tutton_salts/cobalt_ammonium_sulfate (дата обращения 19.11.17)
7. StudFiles. Кристаллизация из растворов. [Электронный ресурс]. URL: <https://studfiles.net/preview/1867489/page:10/> (дата обращения 23.11.17)
8. Выращивание кристаллов. Электронный ресурс. URL: [https://ru.crystals.info/%D0%9D%D0%B8%D1%82%D1%80%D0%B0%D1%82_%D0%BA%D0%BE%D0%B1%D0%B0%D0%BB%D1%8C%D1%82%D0%B0\(II\)](https://ru.crystals.info/%D0%9D%D0%B8%D1%82%D1%80%D0%B0%D1%82_%D0%BA%D0%BE%D0%B1%D0%B0%D0%BB%D1%8C%D1%82%D0%B0(II))
9. Справочник по растворимости. – М.-Л.: ИАН СССР, 1961. – Т. 1.1. – С. 219-220.
10. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. – Л.: Химия, 1977.