

Alexander Schödel
LMU - Department Chemie
Veranstaltung: Chemisches Grundpraktikum
WS 2003/2004

Protokoll

Versuch Nr. 57h:

K R I S T A L L Z Ü C H T U N G

Kaliumhexacyanoferrat(III) - $K_3[Fe(CN)_6]$
Rotes Blutlaugensalz

1. Versuchsdurchführung auf theoretischem Hintergrund

1.1 Herstellung der Kristallisationskeime

Um Kristallisationskeime herstellen zu können, muss das Löslichkeitsprodukt (K_L) des zu verwendenden Salzes bekannt sein, um eine übersättigte Lösung herzustellen. Es setzt sich bei einem Salz A_xB_y , das folgendermaßen dissoziiert,



aus diesen beiden Komponenten zusammen: $K_L = [A^+]^x * [B^-]^y$. Im Fall des roten Blutlaugensalzes (Name: Wurde früher durch Glühen von getrocknetem Blut hergestellt) ($K_3[Fe(CN)_6]$) besteht das Löslichkeitsprodukt aus

$$K_L = [K^+]^3 * [Fe(CN)_6]^{3-}$$

Nun steht die Konzentration der Kalium-Ionen in Abhängigkeit der $[Fe(CN)_6]^{3-}$ -Ionen entsprechend $[K^+] = 3 * [Fe(CN)_6]^{3-}$. Man setzt dies nun in die Gleichung des Löslichkeitsproduktes ein und erhält

$$K_L = [3 * [Fe(CN)_6]^{3-}]^3 * [[Fe(CN)_6]^{3-}]$$

$$[[Fe(CN)_6]^{3-}] = \sqrt[4]{\frac{K_L}{27}}$$

Darüber lässt sich nun die molare Löslichkeit ausrechnen, mit der Formel:

$$L_{K_3[Fe(CN)_6]} = [Fe(CN)_6]^{3-} * M_{K_3[Fe(CN)_6]} = \underline{328 \text{ g/L}} \text{ (bei } T_R) \quad [c = 1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}]$$

Nun ist die Löslichkeit des Salzes in einem Liter Wasser bei einer Temperatur von 25°C bekannt und man kann mit Hilfe der im Skriptum angegebenen Tabelle die entsprechende Löslichkeit in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmen.

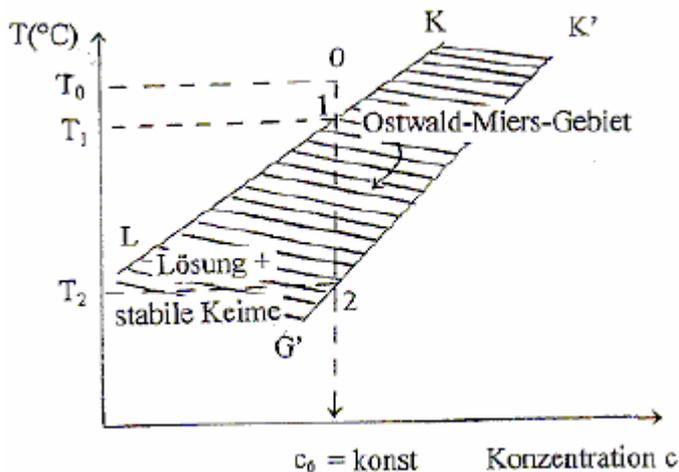
T [°C]	0	25	31,5	40	58	99
L [g/L]	232	328	352	372	411	476

In der Versuchsbeschreibung ist angedacht, 93 g des Salzes in 200 mL Wasser aufzulösen und zu erhitzen, damit eine klare Lösung entsteht, in der das gesamte Salz in die gelöste Form überführt und kein Bodenkörper mehr vorhanden ist. Während man nun die Lösung erhitzt, stellt man ein Becherglas (300 mL) und den Glastrichter in den Trockenschrank (130°C), um beim Filtrieren keine verfrühte Kristallisation bereits am Trichter oder im Becherglas zu bekommen. Nachdem sich das gesamte Salz gelöst hat, wird heiß filtriert, um eventuelle Verunreinigungen, die eine unkontrollierte rasche Keimbildung

III

auslösen könnten, zu beseitigen. Nun wird das Becherglas noch mit Alu-Folie oder Zellstoff umwickelt um zu rasches Abkühlen zu verhindern und an einen erschütterungsfreien Ort, mindestens über Nacht aufgestellt. Es müssten sich nun Keime bilden.

Es gibt nun zwei Arten von Keimbildungen, die homogene, bei der aus der Lösung ein Keim entsteht, falls die Temperatur, beispielsweise durch Abkühlen, oder die Konzentration durch Eindampfen verändert wird. Die heterogene Keimentstehung



geschieht durch Fremdkörpereinwirkung, wie z.B. das Reiben mit einem Glasstab an der Wand des Becherglases. Dabei werden kleine Glaspartikel in die Lösung abgegeben, die als Fremdkeime zur Kristallisation führen. Bei rotem Blutlaugensalz zeigte sich jedoch, dass dieses Vorgehen nicht erforderlich war um ausreichend Impflinge zu

erhalten. Am Anfang sind die Kristallkeime nur zwischen 40 und 180 Å groß. Wenn sie kleiner sind, lösen sie sich wieder auf, doch erst wenn sie diese kritische Größe erreicht haben, bleiben sie stabil und fangen an, aufgrund weiterer Temperaturerniedrigung (in Versuch 57) oder durch Konzentrationserhöhung, zu wachsen. Dies geschieht durch Überschreitung einer gewissen Grenztemperatur die mit dem Ostwald-Miers-Gebiet eng verbunden ist. Hier können sich noch keine neuen Keime bilden, das Ostwald-Miers-Gebiet, bzw. das Löslichkeitsprodukt wurden für größere Kristalle bestimmt. Die obige Grafik zeigt diese Abhängigkeiten und ist später bei der Weiterzuchtung des Kristalls wieder von elementarer Bedeutung. Bei konstanter Konzentration bezeichnet die Temperatur T_0 eine stabile Lösung in der keine Keime stabil sind. Ab dem Punkt T_1 auf der Geraden LK, beginnt das Ostwald-Miers-Gebiet, in dem sich die Keime noch nicht bilden, aber auch nicht mehr auflösen. Die Keimbildungsgeschwindigkeit ist gleich der Abscheidegeschwindigkeit.

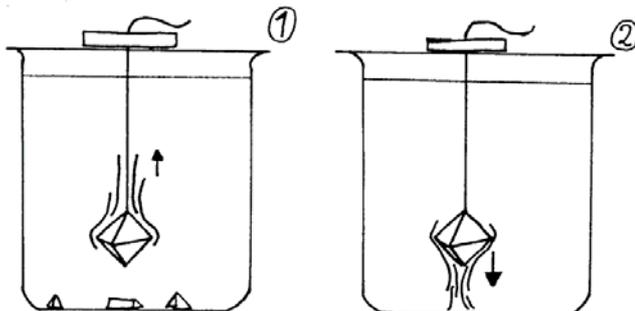
$$K_{1\ddot{o}} * F = v_{1\ddot{o}} = v_{ab} = K_{ab} * F * [A^+] * [B^-]$$

Wenn das Ostwald-Miers-Gebiet in Punkt T_2 unterschritten wird, beginnt die spontane Kristallbildung, die viele kleine Einzelkristalle liefert, sowie einige größere, die von schlechter Qualität sind. Im Falle von rotem Blutlaugensalz, bildeten sich 5 Kristallkeime, die als Einkristalle zur Weiterzuchtung zu gebrauchen waren. Der Rest bestand aus zum

großen Teil sehr feinen Polykristallinen die nicht geeignet wären. Der daraus gewonnene Impfkristall hat einen Durchmesser von ungefähr 3 mm.

1.2 Weiterzüchtung des Impfkristalls über Temperaturänderung

Die im Becherglas verbliebene Lösung wird nun nach Entfernen aller Kristallkeime wieder erwärmt und entsprechend einer Temperaturerhöhung von $5-7^{\circ}\text{C}$ gegenüber Raumtemperatur übersättigt. Den Wert erhält man durch Interpolation aus, der auf Seite 2 angegebenen Löslichkeitswerte, die hier als linear verstanden werden dürfen. Zuvor misst man die Temperatur im Labor (22°C) und sättigt die Lösung entsprechend, wie es für $27-29^{\circ}\text{C}$ (hier 29°C) erforderlich wäre. Danach erwärmt man die Lösung bis sich das gesamte Salz aufgelöst hat und filtriert erneut, um störende Verunreinigungen zu beseitigen. Man misst nun permanent die Temperatur und hängt den Impfling erst in die Lösung, wenn sie auf $26-25^{\circ}\text{C}$ (u.U. sogar etwas kühler, damit sich der Kristall nicht mehr auflöst) abgekühlt ist. Dies ist wichtig, da, wie oben bereits erwähnt, das Löslichkeitsprodukt temperaturabhängig ist und sich bei höherer Temperatur in einer Lösung mehr Salz löst als bei niedriger Temperatur. Das bedeutet, falls man ihn bei zu hoher Temperatur in die Lösung gibt, löst er sich wieder auf, wenn die Temperatur bereits zu niedrig ist, kann dies zu spontanem, unkontrollierten Auskristallisieren kommen, bei dem kein gleichmäßig schöner Einkristall heranwächst. Dieses Verhalten kann wiederum über das Ostwald-Miers-Gebiet erklärt werden, da bei T_0 v_{16} noch größer ist als v_{ab} . Erst wenn der Bereich zwischen den Geraden GK und $L'K'$ erreicht ist, bleibt der Keim stabil, welcher langsam zu einem größeren Kristall heranwächst. Man muss dabei beachten, die Temperatur nicht zu schnell zu senken, da sonst keine Kristalle hervorragender Qualität erzeugt werden können. Auch dieser Vorgang bedarf ungefähr einer Woche Wartezeit, bis er beendet ist, d.h. bis man ein Ergebnis erhält. Die Länge des, im Praktikum zu züchtenden Einkristalls beträgt jetzt circa 8 mm. Um praktisch festzustellen, ob der Kristall wächst, bereits mit dem Wachstum fertig ist, oder sich sogar auflöst, gibt es eine gute Überwachungsmethode. Beim Einsetzen des Impfkristalls ist die Lösung schwach übersättigt; der Kristall fängt an zu

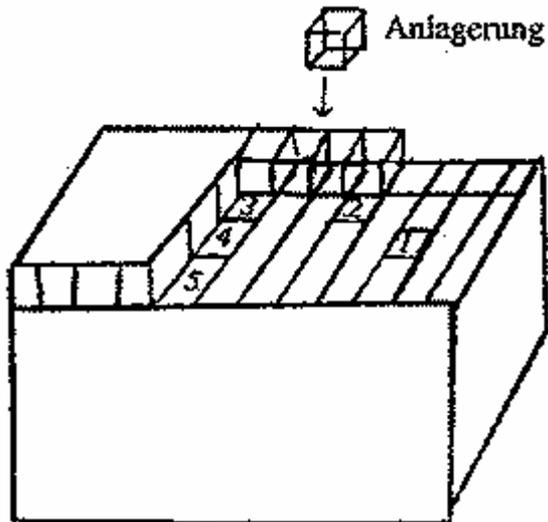


1. Aufsteigende Schlieren am Kristall zeigen das er wächst.
2. Sinken die Schlieren abwärts löst der Kristall sich auf.

wachsen und entzieht ihr jetzt gelösten Stoff. Dadurch wird die Lösung leichter und steigt nach oben. Zeigen sich also über dem Keimling aufsteigende Schlieren, so wächst der Kristall (Bild 1). Tut sich in der Lösung nichts mehr, so

ist er bereits fertig. Sinken die Schliere abwärts (Bild 2), so ist die Lösung nicht komplett gesättigt, bzw. die Temperatur noch zu hoch und der Kristall löst sich auf. Wenn dies beobachtet wird, nimmt man ihn heraus, und setzt noch einmal die Lösung an und unternimmt einen zweiten Versuch, bis es funktioniert.

Während die Temperatur im Kristallisationsgefäß langsam sinkt, spielt sich folgendes ab: Aus der Lösung scheiden sich die

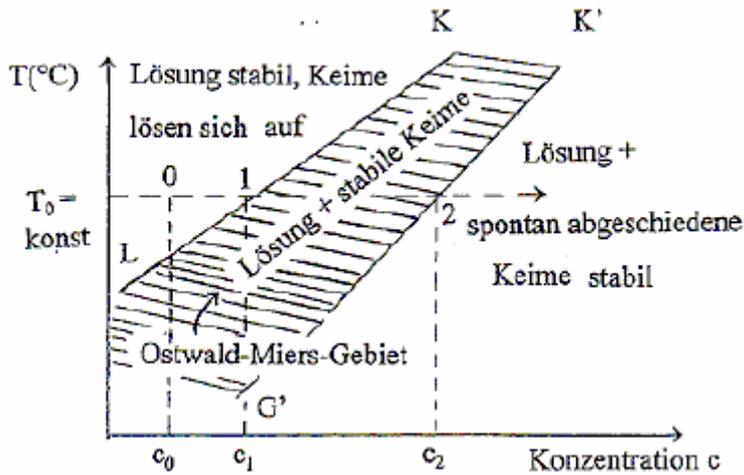


kleinen Elementarwürfelchen auf dem Keim ab, wobei sie sich nach bestimmten energetischen Mustern anlagern: (1) Anlagerung an einer Wachstumsfläche, ist energetisch weniger günstig, da die Elementarzelle nur mit der Grundfläche den Kristallkeim berührt. (2) ist schon günstiger, da Anlagerung an einer Wachstumsstufe mit zwei Berührflächen. Am energetisch günstigsten ist die Anlagerung an eine

Wachstumsstelle, sog. „Halbkristallage“, da das Würfelchen in drei Flächen den Kristall berührt. Danach folgen die Schritte 4,5 die mit Schritt 2 energetisch äquivalent sind. Die Wiederholung der Schritte 3,4,5 geben glatte aufgefüllte Kristallflächen. Der genaue Aufbau und die Tracht des Kristalls werden in Punkt 2 erläutert.

1.3. Weiterzüchten des Kristalls mittels Konzentrationsänderung durch Verdunsten

Wenn man den nun erhaltenen Kristall wieder als Keim verwenden möchte, um ihn noch größer zu züchten, so muss man ihn aus dem Kristallisationsgefäß entfernen, die Lösung vom Bodenkörper dekantierend abfiltrieren und ihn in die immer noch gesättigte Lösung wieder hineinhängen. Nun beginnt ein Wachstum, welches vom Temperaturgradienten unabhängig ist und durch Konzentrationsänderung in der Lösung zustande kommt. Dies wird durch sehr langsames eindampfen erzeugt, indem man auf das Becherglas ein Uhrglas legt und lediglich eine kleine Öffnung frei lässt, aus der die Flüssigkeit bei Raumtemperatur verdampfen kann. Je langsamer dieser Vorgang stattfindet, desto besser wird die Qualität des Kristalls. Es wird deshalb auch oft in entsprechender Fachliteratur empfohlen, diesen Vorgang im Kühlschrank ablaufen zu lassen, um noch gleichmäßigere Kristalle zu erhalten. Auch dieser Vorgang lässt sich gut mit der Betrachtung einer nach der Konzentrationsänderung indizierten Darstellung des Ostwald-



muss der Schnittpunkt zwischen T_0 und c_2 erreicht werden. Als Übersättigung bezeichnet man $\Delta c = c_2 - c_1$, welche im metastabilen Ostwald-Miers-Gebiet liegt. Zu dieser Übersättigung der Lösung ist die Keimbildungsgeschwindigkeit (abgekürzt: KGB) direkt proportional: $KGB \sim \Delta c$. Sie ist auch indirekt proportional zur Konzentration c_1 , die dem Löslichkeitsprodukt entsprechend der Kurve $L-K$ entspricht.

$$KGB \sim \frac{1}{c_1}$$

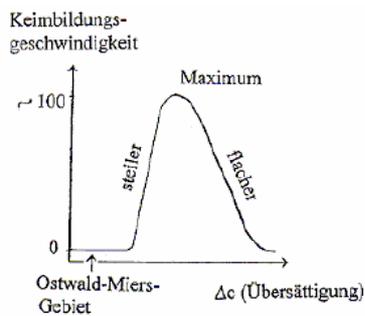
Daraus ergibt sich eine Abhängigkeit der Keimbildungsgeschwindigkeit von

$$KGB \sim \frac{c_2 - c_1}{c_1}$$

Daraus kann man nun ersehen, dass ein umso geringerer KGB zu einem umso qualitativ hochwertigeren, gleichmäßigeren Kristall führt. Da die molare Löslichkeit von $K_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ bei 1 mol/l liegt, so liegt die KGB bei

$$KGB \sim \frac{1}{c_1} = 1$$

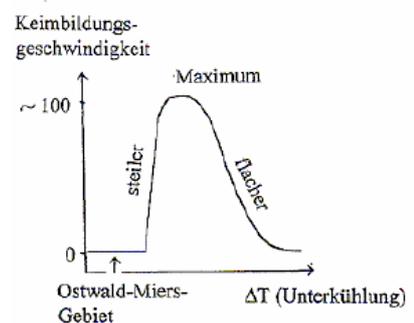
Im Vergleich dazu liegt die KGB von Silberchlorid bei 10^{+5} wegen dem geringen Löslichkeitsprodukt von $K_L = 10^{-10} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}$.



auf der Ordinate und jeweils die Übersättigung bzw. die Unterkühlung,

Deshalb ist die Züchtung eines AgCl -Einkristalls nicht ohne weiteren technischen Aufwand möglich. Die nebenstehenden

Grafiken zeigen nun noch einmal die KGB's, aufgetragen

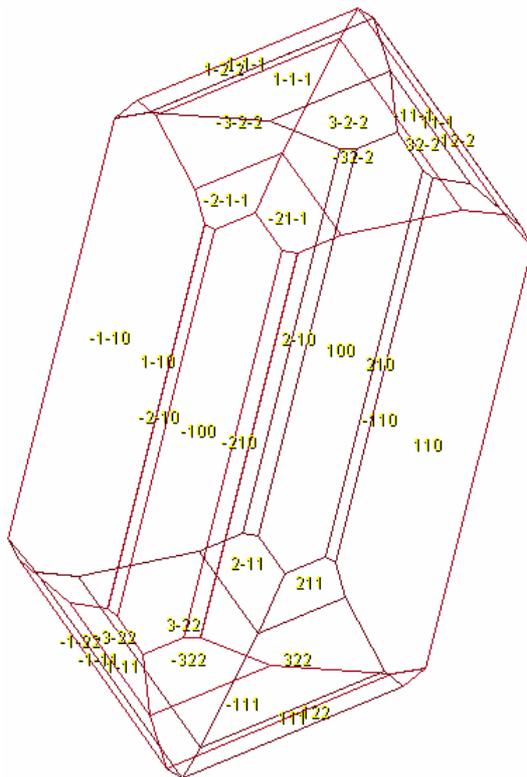
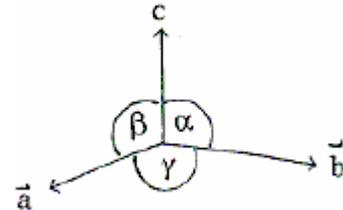


VII

aufgetragen auf der Abszisse. Man erkennt, dass im flachen Teil des Ostwald-Miers-Gebietes die KGB gleich null ist, was in Abschnitt 1.2 bereits erläutert wurde, den spontanen Anstieg der KGB bis zum Maximum und das flachere Abfallen der Kurve aufgrund zunehmender Viskosität der Lösung. Nun ist das Verfahren bzw. die Bildung von Kristallen hinreichend erklärt und man kann zu einer Zusammenfassung mit Betrachtung der Ergebnisse kommen.

2. Zusammenfassung der Ergebnisse

Man erhält einen ungefähr 1,3 cm großen roten Einkristall, an dem man eindeutig die Strukturen, d.h. die Zugehörigkeit zu einem bestimmten Kristallsystem erkennt. Es handelt sich um einen monoklinen Kristall, dessen Elementarwürfel durch die Achsenbeziehung $a \neq b \neq c$ und Winkelbeziehung $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma \neq 90^\circ$, in einem Koordinatensystem (Abb. Links) dargestellt



werden kann. Außerdem besitzt er 34 Kristallflächen, die beschrieben werden über Permutationen der Miller Indizes von $\{100\}$, $\{110\}$, $\{111\}$, $\{11-1\}$, $\{210\}$, $\{211\}$, $\{122\}$, $\{322\}$, $\{32-2\}$. Bei diesen Zahlentripeln (hkl) handelt es sich um die reziproken Werte, mit kleinstem gemeinsamen Nenner der sog. Weiß'schen Koeffizienten. Das sind die Abschnitte in einem Koordinatensystem, die so gewählt sind, dass sie eine Kristallfläche auf den Kristallachsen herausschneidet. Sie haben die Einheit Länge, wobei die Miller'schen Indizes die Einheit [Länge⁻¹] haben, was eine bessere Rechengrundlage für die Beschreibung der Wechselwirkung mit Röntgenstrahlen darstellt. Man

berechnet Formeln, wie z.B. $\exp(2\pi i \cdot (hx+ky+lz))$, die durch die Einheit der Miller-Indizes dimensionslos werden - x, y, z haben die Einheit [Länge] - und somit große Vorteile hat. Die Indizierung dieser Kristallflächen sieht im Einzelnen so aus:

$\{100\}$	$\{110\}$	$\{111\}$	$\{11-1\}$	$\{210\}$	$\{211\}$
(100)	(110)	(111)	(11-1)	(210)	(211)
(-100)	(-110)	(-111)	(1-1-1)	(-210)	(2-11)
	(1-10)	(1-11)	(-11-1)	(2-10)	(-21-1)
	(-1-10)	(-1-11)	(-1-1-1)	(-2-10)	(-2-1-1)

VIII

{122}	{322}	{32-2}
(-122)	(322)	(32-2)
(-1-22)	(-322)	(3-2-2)
(12-2)	(3-22)	(-32-2)
(1-2-2)	(-3-22)	(-3-2-2)

Abschließend bleibt festzuhalten, dass beide Verfahren ihre Vor- und Nachteile besitzen. Zum einen das Übersättigungsverfahren mit Temperaturerniedrigung, das ziemlich störanfällig ist, weil sich die Temperatur nicht genau einstellen lässt, aber „schnell“ Ergebnisse liefert. Zum anderen das Verdunstungsverfahren, das sehr lange dauert, besonders zur Züchtung von Impfkristallen, aber ohne große Probleme, bzw. Zeitaufwand abläuft und hervorragende Qualität liefert. Am besten ist es jedoch, diese beiden Verfahren zu kombinieren, indem man die Kristallkeime über das Übersättigungsverfahren erzeugt und sie danach langsam, aber sicher in der verdunstenden Lösung zu größeren Kristallen weiterzüchtet.

3. Gefahrenstoffe:*)

Kaliumhexacyanoferrat(III): keine Gefährdung

*) www.gefahrstoffdaten.de