

EXPERIMENTÁLNÍ STUDIUM A MODELOVÁNÍ PRAVIDELNÝCH PÁSKŮ V KŘEMIČITÝCH HYDRATOVANÝCH GELECH

Experimental study and modeling of periodic bands in hydrated siliceous gels

Marián Zbraněk, Josef Zeman

Ústav geologických věd PŘF MU, Kotlářská 2, 611 37 Brno; e-mail: jzeman@sci.muni.cz; 409243@mail.muni.cz

Key words: Periodic structures, bands, Liesegang, siliceous gel, precipitation

Abstract

Periodic structures can be seen practically everywhere in the world. In order to understand them deeply it is crucial to find a model, which can describe these structures to show their genesis and to predict their behavior while changing various input parameters. This paper deals with the experimental study on Liesegang ring formation made of copper chromate ions with copper sulphate used as an outer electrolyte and potassium chromate as an inner electrolyte. An aqueous solution of sodium silicate has been used as gel medium. The experiments were carried out in beakers as testing samples to find suitable sample weights of electrolyte compounds, then glass columns were used. The reaction process was periodically measured and photographed. Few few hours after start of the experiment, the first ring of precipitated copper chromate appeared. In the end, when all ions were consumed, the column was cut through, and the ion concentration was estimated by atomic absorption spectrophotometry and calculated theoretically using equation based on first and second Fick's law of diffusion. The final calculation of diffusion coefficient was determined by least squares of deviations between measured and theoretical values of concentrations depending on the parameters D and C_2 which gave us real values of diffusion coefficients and concentrations of ions in our system.

Úvod

Pravidelné struktury je možné pozorovat ve velmi rozdílných měřítcích, od zonálních minerálů, přes přírůstkové pravidelné pásy minerálů např. u gejzírů až po páskované intruze kilometrových rozměrů. Takovéto systémy jsou od sebe značně odlišné, ale spojuje je tvorba pravidelných struktur, jejich geneze je ale jiná. Pochopit a popsat systém, který lze laboratorně provést, by mohlo vést k osvětlení nějakého přírodně vzniklého systému, který vykazuje podobné znaky tvorby vzorů. Za určitých podmínek se v křemičitých gelech dá simulovat tvorba pravidelných pásků sraženin. Tento jev je znám více jak sto let pod názvem Liesegangův experiment (Liesegang 1896). Experiment i po více jak století není dokonale popsán. Je zřejmé, že hlavní roli v experimentu hrají difúze a srážení. Oba tyto jevy jsou již dokonale popsány a pomocí nich lze určit i další parametry experimentu, jako jsou např. difúzní koeficienty. Avšak pouze s těmito parametry, ať už teoreticky nebo experimentálně zjištěnými, nedokážeme popsat funkci celého systému, a tím spíše, pokud se systém nachází hluboko pod zemí za podmínek, které je téměř nemožné laboratorně napodobit (např. páskované intruze). Proto je zapotřebí také matematického modelování s možnostmi proměnných parametrů systému, kde by jako vstupní data mohly posloužit jak teplota a tlak, tak i koncentrace reagujících složek a jejich difúzní koeficienty. Cílem práce bylo vytvořit několik experimentálních kolon s křemičitým gelem, ve kterém se pravidelně utvářely sraženiny v podobě tzv. Liesegangových pásků, a vyhodnotit koncentrace a difúzní koeficienty difundujících ionů.

Použitá metodika

V laboratoři bylo připraveno několik Liesegangových experimentů ve skleněných kolonách různých objemů.

Zásobní roztoky:

Roztok vodního skla byl připraven smíšením 272 cm³ demineralizované vody a 48 cm³ vodního skla, roztok kyseliny octové smíšením 312 cm³ demineralizované vody a 8 cm³ koncentrované kyseliny octové (99%, p. a., výrobce Penta).

Gel v kolonách byl vytvořen smíšením roztoku vodního skla a roztoku kyseliny octové v poměru 1 : 1. Při tvorbě gelů bylo před utužením gelu přidáno určité množství K₂CrO₄ (p. a., výrobce Lachema, Brno).

Experimenty pro studium páskovaných vzorů byly vytvořeny následovně:

Kolona o výšce 135 cm, vnitřním průměru 6 mm a objemu 38,2 cm³, byla vyplněna gelem obsahujícím 0,062 mol l⁻¹ K₂CrO₄.

Kolony o výšce 16 cm, vnitřním průměru 6 mm a objemu 4,5 cm³, byly vyplněny gelem obsahujícím 0,059 mol l⁻¹ K₂CrO₄.

Na povrch gelu u všech kolon byl po utužení aplikován nasycený roztok síranu měďnatého CuSO₄·5H₂O (p. a., výrobce Onex, Rožnov pod Radhoštěm) s přísadkou pevné fáze pro udržení konstantní koncentrace v roztoku (obr. 1), kolony byly následně překryty, aby nedocházelo k odparu vnějšího elektrolytu a nežádoucímu vyschnutí gelu.



Obr. 1: Fotografie založení experimentu v kolonách o výšce 16 cm.
Fig. 1: Photos of experimental setup in columns with a height of 16 cm.

Experimenty pro měření difúzních koeficientů byly vytvořeny následovně:

Stejně jako kolony o výšce 16 cm byly vytvořeny další 4 kolony, které však obsahovaly pouze čistý gel bez K_2CrO_4 . Po utužení gelu se na povrch aplikovalo ve dvou případech 0,1 g a 0,2 g K_2CrO_4 a ve zbylých dvou 0,25 g a 0,5 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ a pravidelně se zaznamenával postup difúze ionů do gelu, sledováním postupu světle zbarveného mraku iontů do čistého gelu.

Pro výpočet difúzních koeficientů ionů difundujících do gelu bylo použito základní rovnice vztahu mezi koncentrací difundující látky, časem a vzdáleností (Ripszám et al. 2005):

$$C = C_2 \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$$

kde c_2 je počáteční koncentrace látky 2, x je vzdálenost, D je difúzní koeficient, t je čas a erfc je Gaussova chybová funkce.

Pro získání hodnot okamžitých koncentrací ionů byly stejným způsobem jako v předchozím případě vytvořeny další 4 kolony s čistým gelem, na který se aplikovalo ve dvou případech 0,1 g a 0,2 g K_2CrO_4 a ve zbylých dvou 0,25 g a 0,5 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Ty byly následně v různých časech t a v různých vzdálenostech od hranice gelu x rozříznuty, gel v daném místě byl odebrán (vždy 0,1 g a rozpuštěno ve 100 ml deionizované vody) a následně pomocí atomové absorpční spektrometrie na přístroji TJA Solution M6 byly stanoveny hodnoty koncentrací Cu^{2+} a CrO_4^{2-} (tab. 1, tab. 2).

Ze spektrometricky získaných hodnot okamžitých koncentrací v jednotlivých bodech kolony byly vypočítány koncentrace C pro $D = 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ a $C_2 = 10 \text{ mol l}^{-1}$. Difúzní koeficienty pro oba iony byly stanoveny pomocí metody nejmenších čtverců, kdy výsledek minimalizuje součet čtverců odchylek mezi vypočítanými a naměřenými hodnotami koncentrací (tab. 1, tab. 2).

Výsledky a jejich diskuze

U kolon s čistým gelem byl sledován postup difúze chromanových a měďnatých iontů zapisováním vzdálenosti hranic difúzních mraků od hranice gelu x za jednotku času t . Difúze byla patrná již po několika sekundách, její postup byl zaznamenán do tabulky 3.

Tab. 1: Hodnoty změřených okamžitých koncentrací v jednotlivých časech pro kolonu s difundujícími CrO_4^{2-} ionty.

Tab. 1: Values of measured instantaneous concentrations at specific times for the CrO_4^{2-} ions diffusing into the column.

x (cm)	3,5	3,5	3,5
t (h)	17,75	46,75	94,75
C (mol l ⁻¹)	$7,68 \times 10^{-4}$	$4,73 \times 10^{-2}$	0,162

Tab. 2: Hodnoty změřených okamžitých koncentrací v jednotlivých časech pro kolonu s difundujícími Cu^{2+} ionty.

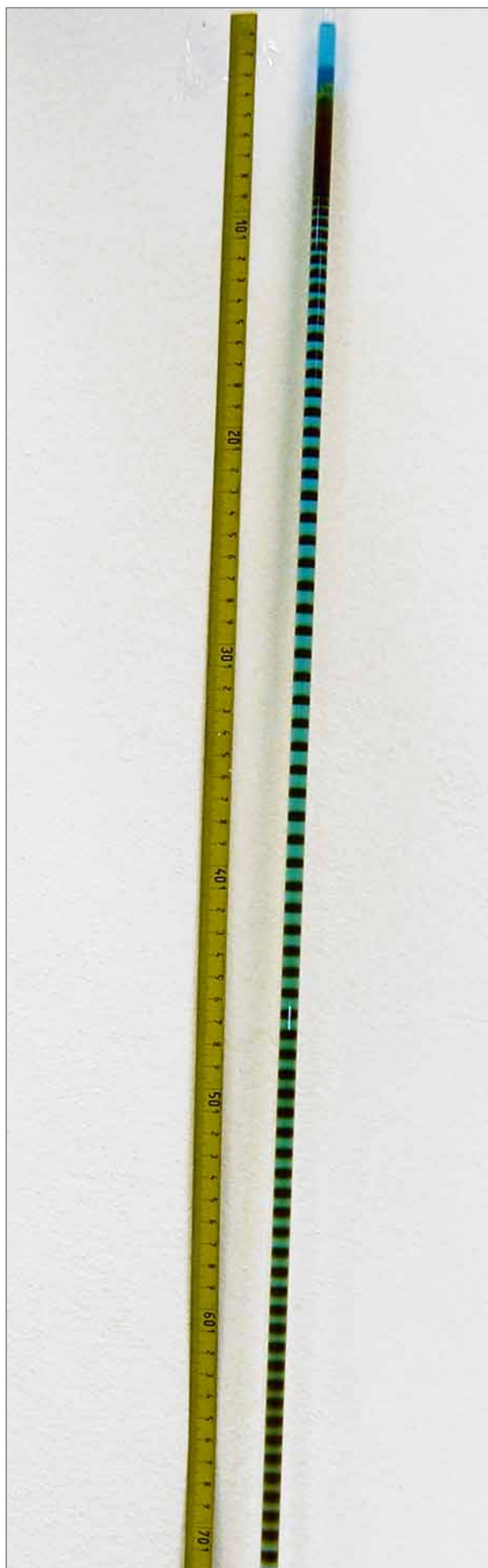
Tab. 2: Values of measured instantaneous concentrations at specific times for the Cu^{2+} ions diffusing into the column.

x (cm)	7,1	7,3
t (h)	145,83	162,99
C (mol l ⁻¹)	$3,53 \times 10^{-2}$	$2,87 \times 10^{-2}$

Tab. 3: Záznam postupu difúze ionů do gelu.

Tab. 3: Recorded progression of diffusing ions into the gel.

čas (h)	postup difúze ionů do kolony [mm]			
	CrO_4^{2-} (0,1 g)	CrO_4^{2-} (0,2 g)	Cu^{2+} (0,25 g)	Cu^{2+} (0,5 g)
1,00	8	7	3	3
3,00	16	15	7	8
5,00	21	20	12	13
21,00	41	40	25	29
47,83	59	60	35	40
70,83	73	75	41	47
100,33	85	88	50	55
165,83	108	110	62	66
193,83	118	121	66	71



Pro naměřené hodnoty koncentrací v jednotlivých bodech difúze CrO_4^{2-} do gelu byl vypočten difúzní koeficient $D = 9,14 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ při koncentraci $C_2 = 1,002 \text{ mol l}^{-1}$.

Pro naměřené hodnoty koncentrací v jednotlivých bodech difúze Cu^{2+} do gelu byl vypočten difúzní koeficient $D = 9,57 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ při koncentraci $C_2 = 1,159 \text{ mol l}^{-1}$.

Při srovnání s difúzními koeficienty experimentálně zjištěnými a hodnotami difúzních koeficientů pro iony difundující do čisté vody při teplotě $20 \text{ }^\circ\text{C}$ a normálním atmosférickém tlaku, které jsou: $D(\text{Cu}^{2+}) = 0,733 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D(\text{CrO}_4^{2-}) = 1,12 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Brantley 2008), je patrné, že difúze v prostředí gelu je pomalejší, než difúze ionů v prostředí čisté vody. Z toho plyne také poměrně dlouhá doba trvání experimentu.

Literární hodnoty difúzních koeficientů CrO_4^{2-} iontů v prostředí křemičitého gelu dosahují hodnot $5,01 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Tantemsapya 2004).

Literární hodnoty difúzních koeficientů Cu^{2+} iontů v prostředí křemičitého gelu dosahují hodnot $3,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Fujiwara 2006).

Po zahájení experimentu v koloně o výšce 135 cm se po několika desítkách minut vytvořila sraženina, následně se tvořily další pásky (obr. 2), jejich záznam je uveden v tabulce 4. Během tohoto experimentu byl několikrát doplňován $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ do roztoku v zásobníku, aby se zajistil konstantně nasycený roztok. Experiment probíhal 353 dní. Celkově se v koloně vytvořilo 88 pásků, ale vlivem poškození kolony a porušení gelu se poslední pásky zakalily a nevytvořily se pravidelně.

Tab. 4: Záznam vzniku pravidelných pásků v koloně 135 cm.

Tab. 4: Record of periodic bands formation in column 135 cm.

čas (h)	0	23	552	768	1872	2856	3600	5760	8472
počet pásků	0	1	14	17	29	39	47	56	67

Tab. 5: Záznam vzniku pravidelných pásků v kolonách 1–4 o výšce 16 cm.

Tab. 5: Record of periodic bands formation in columns 1–4 with height of 16 cm.

čas (h)	počet pásků			
	kol. 1	kol. 2	kol. 3	kol. 4
0,00	0	0	0	0
93,36	1	1	1	1
113,52	2	2	2	3
145,24	3	3	4	4
192,38	4	5	4	4
244,00	5	6	5	5
311,10	6	6	5	6
429,61	7	7	6	7
564,34	8	7	7	8
765,64	8	8	9	8
1008,00	9	9	10	9

Obr. 2: Fotografie pravidelných pásků v koloně o výšce 135 cm a vnitřním průměru 6 mm, 2 567 hodin po zahájení experimentu.
Fig. 2: Photo of periodic bands in a column of a height of 135 cm and an inner diameter of 6 mm, 2 567 hours from the initiation of the column.



Obr. 3: Fotografie vzniku pravidelných pásků v kolonách o výšce 16 cm, 1 008 hodin po zahájení difúze.

Fig. 3: Photos of formation of periodic bands in columns with a height 16 cm, 1 008 hours after the initiation of diffusion.

Průběh experimentů v kolonách o výšce 16 cm byl podobný jako u kolony o výšce 135 cm a je zaznamenán v tabulce 5. U 1., 2. a 4. kolony ze série 16 cm dlouhých kolon se vývoj jeví velmi podobný, u 3. kolony se vytvořil navíc 10. pásek (obr. 3), což mohlo být způsobeno slabým propadem gelu a tím pádem posunutí hranice gelu.

Zápis vzniku jednotlivých pásků není dokonalý, protože pásky jsou při velmi raném stádiu tvorby okem prakticky neviditelné a také nelze vyloučit drobné vady na gelu. I přesto kolony o výšce 16 cm vykazují velice podobný průběh vývoje.

Závěr

Bylo vytvořeno několik Liesegangových experimentů a jejich parametry byly pozorovány pro výpočet difúzních koeficientů jak měďnatých tak chromanových iontů.

Reakčně difúzní charakter experimentu je popsán teorií superpřesycení (Liesegang 1896), která zvažuje vznik vzorů jako proces prostorově nespojitě nukleace. Podle autora teorie vnější a vnitřní elektrolyt vytváří přímo sraženinu, bez vzniku meziprojektu. Nukleace sraženiny nastává v bodě, kdy koncentrace obou iontů dosáhnou jisté hranice přesycení. Poté klesají jejich koncentrace charakteristické pro součin rozpustnosti. Vzhledem k tomu, že proces je limitován rychlostí difúze (reakční čas je tedy mnohonásobně kratší než čas průběhu difúze), dojde k tomu, že srážení spotřebuje z blízkého okolí ionty a další nukleace již není možná. Jak difúze iontů pokračuje dále, koncentrace se zvyšuje, až posléze dosáhne opět potřebného přesycení a celý proces běží znovu. Takto opakované sekvence mají za následek tvorbu pravidelných vzorů sraženiny.

Difúzní koeficienty charakterizující difúzi iontů do gelu byly vypočteny několikanásobně nižší, než hodnoty platné pro vodné prostředí.

V prostředí silikátových gelů jsou hodnoty difúzních koeficientů pro CrO_4^{2-} ionty zhruba 2× menší než vypočítané, a pro Cu^{2+} ionty téměř 3,5× menší než uvádí literatura.

Výsledky mohou být použity pro další, detailnější studium Liesegangova experimentu pro systém iontů měď – chroman a jeho modelování.

Literatura

- Brantley, S. L. (2008), Kinetics of mineral dissolution, in Kinetics of WaterRock Interaction. – Springer, 151–210.
- Büki, A. (2007): The Liesegang phenomenon. – Dostupné na: <http://www.insilico.hu/liesegang/in dex.html>, 20. 1. 2016.
- Fujiwara, M. et al. (2006): Movement and Diffusion of Paramagnetic Ions in a Magnetic Field. – The journal of physical chemistry B, 110, 13965–13969.
- Liesegang, R. E. (1896): Ueber einige Eigenschaften von Gallerten. – Naturwissenschaftlichen Wochenschrift, 30, 353–363.
- Ripszám, M. et al. (2005): The Liesegang eyes phenomenon. – Chemical Physics Letters, 414, 384–388.
- Sadoway, D. (2014): Diffusion. – Dostupné na: http://ocw.mit.edu/courses/materials-science-and-engineering/3-091sc-introduction-to-solid-state-chemistry-fall-2010/syllabus/MIT3_091SCF09_aln09.pdf, 20. 1. 2016.
- Tantemsapya, N. – Meegoda, J. N. (2004): Estimation of Diffusion Coefficient of Chromium in Colloidal Silica Using Digital Photography. – Environmental Science & Technology, 38, 3950–3957.
- Zhang, Y. (2010): Diffusion in Minerals and Melts: Theoretical Background. – Reviews in Mineralogy & Geochemistry, 72, 5–59.