

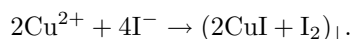
Pasiaste minerały

Jacek WOŁKOWICZ

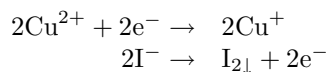
Oglądając niektóre skały, takie jak agat czy malachit, można zaobserwować ciekawe struktury – kolorowe, naprzemiennie ułożone koncentryczne lub równoległe warstwy. Ponieważ mechanizm ich powstawania wyjaśnił Raphael E. Liesegang, to nazywane są one pierścieniami, lub warstwami, Lieseganga. Powstają one wtedy, gdy w żelu, np. krzemionkowym, rozprzestrzenia się (dyfunduje) substancja, która posuwając się w głąb żelu, wytrąca osad. Reakcje z tym związane mogą być różne.

Pełne poznanie praw rządzących powstawaniem warstw Lieseganga jest o tyle ważne, że spotyka się je nie tylko w zjawiskach geologicznych, takich jak pasmowa struktura intruzji magmowych czy budowa minerałów, ale także np. w kamieniach nerkowych. Spróbujmy zatem poznać bliżej fizyczne podstawy tego zjawiska poprzez tworzenie tego typu struktur w domowym (lub szkolnym) laboratorium.

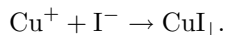
Aby wytworzyć pierścienie Lieseganga, trzeba użyć dwóch substancji, które w wyniku wzajemnej reakcji wytrącają osad. Należy jeden z tych związków rozpuścić w żelu, np. w żelatynie, a drugi pozostawić w postaci krystalicznej bądź roztworu wodnego. Odkryto wiele zestawów takich substancji. Historyczny eksperyment Liesegang został przeprowadzony między roztworem żelatynowym dwuchromianu potasu $K_2Cr_2O_7$ i roztworem wodnym azotanu srebra $AgNO_3$. My jednak wybraliśmy inny zestaw reagentów, gdyż jest on chyba bardziej dostępny. W celu przebadania tego zjawiska wykonaliśmy doświadczenia z jodkiem potasu KI (w żelu) oraz siarczanem miedzi $CuSO_4$ (w wodzie). Do wykonania badań użyliśmy wielu probówek z różnymi stężeniami jodku potasu i stałym stężeniem żelatyny oraz przyszykowaliśmy roztwory o różnych stężeniach $CuSO_4$. Dodatkowo wykonaliśmy szereg prób, zmieniając warunki zewnętrzne (temperaturę, naświetlenie itp.), jak i wewnętrzne (różne stężenia żelatyny czy nawet różne potencjały elektryczne między roztworami KI i $CuSO_4$). Użyliśmy również probówek różnych kształtów i wielkości. Większość badań przeprowadziliśmy w temperaturze pokojowej. Do każdej probówki, na powierzchnię żelu, nalewaliśmy po około 5 cm^3 roztworu $CuSO_4$. Na granicy żelu i roztworu zachodziło wytrącanie się brunatnego osadu, który z biegiem czasu coraz głębiej wnikał w żelatynę. Osad powstawał w wyniku reakcji, której przebieg zaraz wyjaśnimy, a pojawiał się coraz głębiej z powodu przemieszczania się jonów siarczanu miedzi do żelatyny. Proces taki nazywamy dyfuzją. Prowadzi on do wyrównania stężeń jonów między roztworem a żelem. Krótko scharakteryzujemy teraz przebieg reakcji, która zachodzi między jonami miedzi Cu^{2+} i jodu I^- . Jest to reakcja redoks (utleniania i redukcji), zachodząca zgodnie z następującym równaniem:



Miedź 2 redukuje się do miedzi 1, a jony jodu utleniają się do jodu cząsteczkowego I_2 :



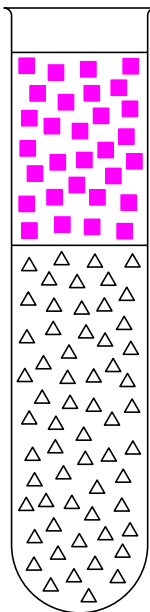
Kationy miedzi 1 strącają się z częścią jonów jodu, dając bezbarwny osad jodku miedzi CuI :



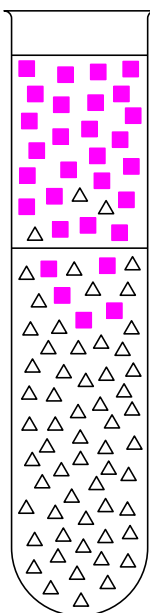
Zatem tworzący się osad jest mieszaniną CuI i I_2 . Jednak jedynym widocznym produktem reakcji jest jod – substancja o charakterystycznym brunatnym kolorze i ostrym zapachu.

Zajmijmy się teraz fizycznymi aspektami tego zjawiska. Zbadajmy najpierw, jak przebiega nasza reakcja w czasie. Zauważamy dyfundowanie $CuSO_4$ do żelatyny i wytrącanie się osadu I_2 w postaci warstw przedzielonych strefami, w których tego osadu nie ma lub jest go mało. O tym, że zachodzi dyfuzja, wiemy z obserwacji próbki czystej żelatyny, bez jodku, zalanej roztworem $CuSO_4$.

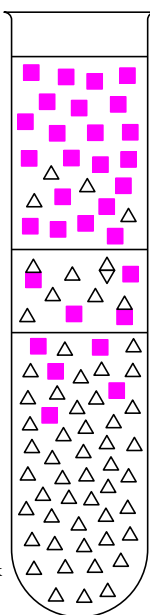
Rys. 1. Na początku doświadczenia jony są równomiernie rozmieszczone. Jony Cu^{2+} (oznaczone: \blacksquare) i SO_4^{2-} (niepokazane na rysunkach) powyżej granicy między roztworem a żelem, jony I^- (oznaczone: \triangle) i K^+ (niepokazane na rysunkach) poniżej.



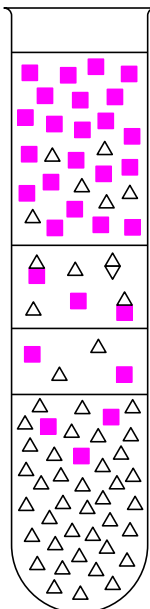
Rys. 2. Jony Cu^{2+} (\blacksquare) dyfundują do żelatyny, a jony I^- (\triangle) i K^+ dyfundują w górę barwiąc roztwór na zielono.



Rys. 3. Zaczyna się reakcja $2Cu^{2+} + 4I^- \rightarrow (2CuI + I_2)_\downarrow$. Tworzy się pierwsza ciemna warstwa zawierająca osad w postaci cząsteczek I_2 (\blacklozenge) i CuI (\blacksquare).



Rys. 4. W wyniku zubożenia obszaru reakcji jony I^- są one „ściągane” z okolic. Poniżej obszaru reakcji tworzy się warstwa zubożona, w której reakcja nie zajdzie. Jest to pierwsza jasna warstwa.



Z żelu, ze znacznie mniejszą szybkością, dyfundują w przeciwnym kierunku jony K^+ i I^- . W obszarze bliskim granicy faz zachodzi reakcja i powstają cząsteczki jodu. Kiedy zostaje lokalnie przekroczony krytyczny stopień przesylenia I_2 , tworzą się zarodki krystalizacji i wytrąca się osad. Do obszaru tego w wyniku lokalnego obniżenia stężenia cząsteczek I_2 dyfundują cząsteczki z dalszych stref układu. W konsekwencji tego zubożenia dopóty w dalszych strefach nie wytrąca się osad I_2 , dopóki front dyfuzyjny Cu^{2+} nie osiągnie dalszych stref układu praktycznie niezubożonych w reagenty. Tam reakcja zachodzi od początku i proces się powtarza.

Aby wyjaśnić to zjawisko, Wilhelm Oswald, przez analogię do współczynnika rozpuszczalności, wprowadził wielkość nazywaną współczynnikiem przesylenia określającą maksymalne stężenie substancji w roztworze przesyconym, przy przekroczeniu którego musi dojść do wytrącenia osadu, po którym stężenie reagentów spada do poziomu odpowiadającemu współczynnikowi rozpuszczalności osadu. Zanim nowy osad się wytrąci, stężenie reagentów musi wzrosnąć do poziomu odpowiadającemu maksymalnemu przesyleniu, co następuje w kolejnej strefie.

W reakcjach z powstawaniem pasm Lieseganga współczynnik przesylenia jest zazwyczaj dwu, trzykrotnie większy od współczynnika rozpuszczalności, a obecność żelatyny zwiększa tę różnicę nawet osiemnastokrotnie (sic!).

W tej reakcji znaczenie żelatyny, a raczej jej struktury jest kluczowe. Jeżeli będziemy chcieli przeprowadzić nasze doświadczenia w temperaturze powyżej $40^\circ C$, żelatyna ulegnie denaturacji, czyli straci swą helisową strukturę i stanie się mieszaniną krótkich łańcuchów peptydowych. Zjawisko, które przy tej okazji zachodzi, jest również ciekawe, ale nie jest obiektem naszych badań. Pasma Lieseganga powstają również w cieczach i gazach, ale tylko w żelach reakcja jest łatwa do uzyskania i obserwowania.

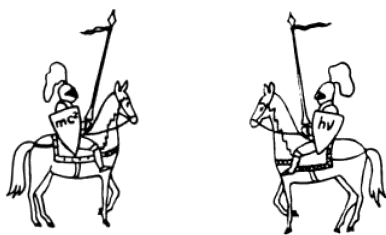
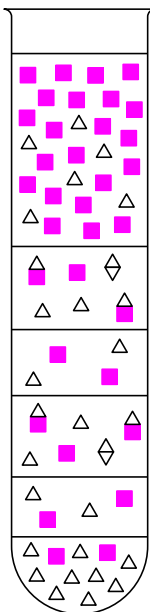
W roztworze nad powierzchnią żelu reakcja nie zachodzi. Jest to spowodowane małą ilością jonów I^- , które poruszają się znacznie wolniej w żelatynie niż jony Cu^{2+} . Czasem jednak, gdy mamy do czynienia z dużym stężeniem jodku potasu, górny roztwór nabiera zielonego zabarwienia. Jest to spowodowane mieszaniną niebieskich jonów miedzi i żółtych jodu, którym udało się przedostać do górnego roztworu, zanim reakcja rozpoczęła się na dobre.

Jak wspominałem, przeprowadziliśmy również doświadczenia badające wpływ różnych czynników na przebieg procesu. Obiektem naszego zainteresowania stał się wpływ grawitacji. Przeprowadziliśmy doświadczenie podobne do poprzednich, jednak zatkaliśmy próbkę korkiem i odwróciliśmy do góry dnem. Okazało się, że zjawisko zachodzi równie dobrze i w tej sytuacji. Sprawdzaliśmy również wpływ temperatury i naświetlenia. Póki żelatyna była w formie żelu, zjawisko zachodziło podobnie. Przeprowadziliśmy również badania z tylko jednym reagentem (kolejno samym $CuSO_4$, a potem tylko z KI). Przekonało nas to, że $CuSO_4$ dyfunduje dużo szybciej niż KI . Zaobserwowaliśmy również, że $CuSO_4$ przenikając do żelatyny, wciąga powierzchnię żelatyny, tworząc charakterystyczny lej. Możemy się domyślać, że w czasie normalnej reakcji też się tworzy, ale nie jesteśmy w stanie go zaobserwować.

Muszę jednak ostrzec przyszłych eksperymentatorów. Ten eksperyment jest długotrwały. Na niektóre z wyników czekaliśmy wiele tygodni, poza tym musieliśmy wykonać masę eksperymentów, by uzyskać naprawdę widoczne rezultaty. Jest jednak sposób, by przyspieszyć dyfuzję. Wystarczy przyłożyć różnicę potencjałów do próbki, a reakcja zacznie zachodzić szybciej, nawet dużo szybciej – wyniki można osiągnąć nawet po kilku godzinach. Miałem również wrażenie, że reakcja cofnęła się po zmianie polaryzacji.

Od czasu odkrycia tego zjawiska zarejestrowano sporo różnych zjawisk, których przebieg jest podobny do oryginalnej reakcji Lieseganga. Nadal jednak nie wiadomo, czy w pełni rozumiemy zachodzące w czasie tych reakcji zjawiska i czy wszystkie tego typu struktury są pierścieniami Lieseganga.

Rys. 5. Jony Cu^{2+} dalej dyfundują w dół. Poniżej warstwy zubożonej powstają warunki do ponownego zajścia reakcji. Tworzy się następny ciemny pasek zawierający osad i cykl się powtarza.



Autor artykułu, wraz z Janem Guttem (kapitanem), Andrzejem Hryczukiem, Robertem Żakiem i Anną Zlatkes, tworzyli zespół XIV LO im. Stanisława Staszica w Warszawie, który pod opieką mgr. Stanisława Lipińskiego wygrał **Finał Międzynarodowego Turnieju Młodych Fizyków, Odessa 2002.**