

•科普•

doi: 10.3866/PKU.DXHX201903019

www.dxhx.pku.edu.cn

“我”——“三草酸合铁(III)酸钾晶体”的生长及影响因素

阮婵姿, 吕银云, 董志强, 欧阳小清, 张春艳, 翁玉华, 潘蕊, 许振玲,
颜长明, 任艳平*

厦门大学化学化工学院, 化学国家级实验教学示范中心(厦门大学), 福建 厦门 361005

摘要: 通过拟人化的手法描述了“我”——“三草酸合铁(III)酸钾晶体”的培养过程及影响“我”生长的一些因素。并以“我”生长成漂亮的翠绿色晶体后, 做梦参加宝石选美大赛, 透过和绿宝石的一系列精彩对话, 展示了“三草酸合铁(III)酸钾晶体”的性质和用途; 形象地启发、引导学生对晶体的培养条件和过程以及晶体用途的认识, 以激发学生的实验兴趣。

关键词: 三草酸合铁(III)酸钾晶体; 晶体成长; 宝石

中图分类号: G64; O6

Recording the Growth and Affecting Factors of “I”: Potassium Ferrioxalate Crystal

RUAN Chanzi, LÜ Yinyun, DONG Zhiqiang, OUYANG Xiaoqing, ZHANG Chunyan, WENG Yuhua,
PAN Rui, XU Zhenling, YAN Changming, REN Yanping *

National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (Xiamen University), College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China.

Abstract: This article tries to personify potassium ferrioxalate crystal as “I” to describe the formation process and the factors affecting the growth of potassium ferrioxalate crystal. After growing into beautiful green crystals, I dreamed I was participating in the jewelry beauty contest. A series of wonderful conversations between emerald and I revealed the properties and applications of potassium ferrioxalate crystal. It inspires and guides students to understand the growth of crystals and their properties, and it also stimulates students' interest in studying chemistry.

Key Words: Potassium ferrioxalate crystal; Crystal growth; Gemstone

晶体是指那些内部质点(原子、离子或分子)在三维空间周期性地重复排列构成的固体物质^[1]。晶体是十分奇妙、美丽而又有用的材料, 而自然界中天然形成的晶体多半不同程度地存在某些缺陷与瑕疵, 又或是凤毛麟角、价格昂贵, 从而影响到它的应用。并随着科技的进步和社会的发展, 自然界中出产的各种天然晶体逐渐不能满足人们的各种需求, 因此发展了很多人工合成晶体的方法, 如溶液生长法(水热法、降温法等)、熔体生长法(提拉法、熔焰法等)、气相生长法(升华法等)、固相生长法(高压法等)等^[2], 其中如熔焰法可合成红蓝宝石, 高压法可合成金刚石^[3]等。现在以人工方法合成的晶体除了可以补充天然矿物的稀缺, 更可以通过改变晶体生长条件来改善和提高晶体的质量、性能, 甚至可以合成并生长出自自然界没有的晶体。在实际工作、生产中, 人们往往采用先进的设备,

收稿: 2019-03-20; 录用: 2019-05-13; 网络发表: 2019-05-24

*通讯作者, Email: ypren@xmu.edu.cn

基金资助: 2017 年福建省本科高校教育教学改革研究项目(FBJG20170295); 2017 年度厦门大学教学改革研究项目(JG20170204); 国家基础科学人才培养基金项目(J1310024)

通过控制合成条件培育出符合需要的高质量晶体,并在实践中不断改进方法、总结经验和规律而形成的晶体生长理论再用于指导实践,继而在实践中继续发展、完善。而三草酸合铁(III)酸钾晶体合成实验是引领学生学习晶体培养方法和技术的基础实验。该实验因成本低、安全、环保、操作简单、方便,在室温下可以相对较快地得到晶体,富有教学意义。本文通过拟人化的手法描述了“我”——“三草酸合铁(III)酸钾晶体”的培养过程及影响“我”生长的一些因素,让学生学习和了解常温下有关晶体(单晶)培养的一般方法及过程与条件,并与自然界极端条件下(地下适宜的高温、高压、长时间的晶化)形成的天然晶体(如金刚石等)进行比较,让学生对晶体的性质和用途有更深入的了解。

1 “我”的孕育与生长过程

安全、整齐、整洁的实验室里,“我”的主人和他的同伴们正按照他们的师傅所给出的合成流程图^[4](图1)井然有序地做着由硫酸亚铁铵制备三草酸合铁(III)酸钾晶体的实验^[5],为“我”的出生和成长做准备。

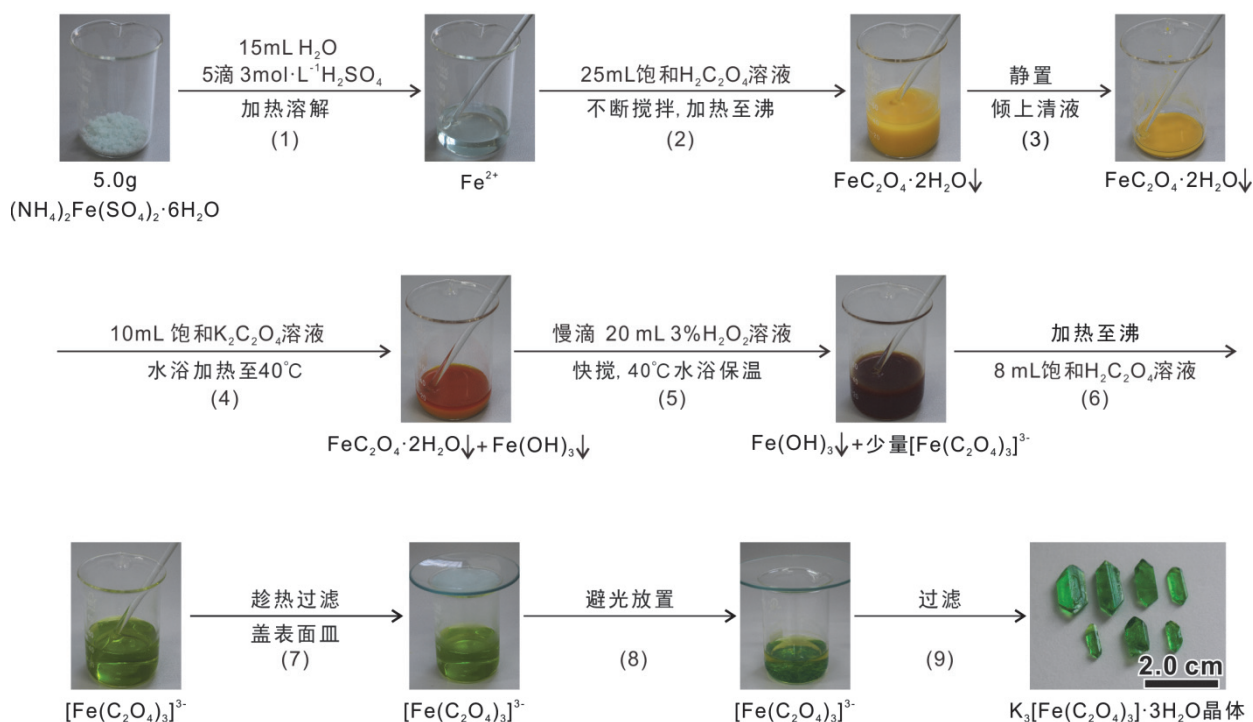


图1 三草酸合铁(III)酸钾晶体合成流程图

随着含 K^+ 和 $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 的溶液趁热过滤到一个 100 mL 的烧杯——“玻璃宫”中,“我”的主人麻利地得到了含有“我”的组分的翠绿色溶液。伴随水分的不断挥发,“玻璃宫”中的溶液达到饱和状态时, K^+ 和 $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 离子相互吸引而靠近形成晶体生长的中心——晶核,这就是小小的“我”。“我”的成长需要玻璃宫中有充足的 K^+ 和 $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 离子作为养料,即 K^+ 和 $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 离子再继续源源不断地沉积到晶核上长成晶体。“我”气定神闲地躺在玻璃宫里,正吸收着 K^+ 和 $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 离子的“养分”而慢慢地成长,可是“我”并不想一动不动地龟缩在那狭小的“玻璃宫”里,想早点挣脱这“牢笼”般的生活。但是单凭自己的意愿,就算有充足的营养,也不可能马上长大,“我”的成长还需要适宜的环境和条件,“我”只能安心地静待自己的成长。“我”正暗自思忖之际,隐约谛听到外面的喧闹声,外面的世界好像很热闹、很精彩,其他同伴的主人们正热火朝天地做着实验,有玻璃器皿摩擦碰撞出清脆的叮当声;有电热板加热溶液发出的咕噜声;有水

汨汨流出的哗啦声……像极了厨房里忙碌的主妇们，但更多的是他们低声地相互切磋、讨论……

“在合成的第(5)步为什么要在 40 °C 慢慢滴入 H_2O_2 ？为什么还要再在 40 °C 保温一段时间？”

“为什么你最终得到的是黄绿色溶液而不是翠绿色溶液？”

……

随后，“我”听到他们的师傅正在给予解答：“因为温度高时 H_2O_2 极易分解，所以温度控制在 40 °C；慢慢滴入 H_2O_2 是为了防止其局部浓度大而分解；保温一段时间也是为了让氧化反应更完全。为什么有学生最终得到的是黄绿色溶液而不是翠绿色溶液？这个问题就要追根溯源，具体问题具体分析。可能是合成第(5)和(6)步时的反应条件和“火候”没有把握好；也可能是合成第(4)步时加错试剂，误把饱和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液当成饱和 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液。”由于这个实验需要先后加入饱和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液，有的学生在加入试剂时粗心大意、张冠李戴而坠入合成的“迷途”。能否迷途知返而殊途同归或者误入歧途导致背道而驰，可以参阅文献^[4]“在基础化学实验教学过程中如何培养学生想意识”中的“迷途解析图”，让学生对“三草酸合铁(III)酸钾晶体”合成的过程有更全面的认识和理解。

尽管主人的师傅给了他们完整的合成方案(图 1)，但是他们在实验过程中还是遇到了如上述等等的问题。实际上除了按照合成流程图适时、适度地控制好合成条件及科学地操作每个步骤之外，环境的温度、湿度等因素与能否培养出绿色大晶体的“我”息息相关。

2 多种因素对“我”成长的影响

不受外界干扰而自然生长的晶体一般拥有整齐规则的几何外形，晶体的生长除了取决于物质自身的性质外，往往还会受到一些可控或不可控因素的影响，“我”的生长过程亦是如此。“我”怎样才能长得更大、更漂亮呢？首先取决于“我”主人对在制备过程中条件的控制和“火候”的掌握：如合成第(3)步用倾析法尽可能把 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 杂质清除干净，以免杂质对“我”成长的影响；实验过程中，饱和 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液的用量要科学控制，以防体系中没有反应的 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 量过多而提前饱和析出，而影响晶体的成长。少量杂质可能包裹在“我”体内如同一颗斑痣，使我长得不完美；第(6)步在加入 8 mL 饱和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液前要将溶液加热至沸，使过量的 H_2O_2 尽可能除尽，否则其分解产生的气泡会影响“我”的生长。还有温度和湿度也会显著地影响“我”的生长，如在厦门，因秋天湿度和温度适宜长出漂亮的“我”，而春天天气湿冷，水分挥发慢，由于养料供应不足，造成“我”的生长迟缓；夏天温度太高，水分挥发太快，容易形成晶核，晶体生长点多，晶形过小^[6]；总之，“我”的生长过程中环境温度不宜有太大波动。“我”的生长有别于生物体，不需要阳光、雨露，不喜欢受到外界的惊扰。“我”喜欢待在一个相对安全、阴暗的环境里。有时候“我”的主人不小心用手摇晃“我”住的“玻璃宫”，晃动使形成晶核的速度太快、生长的晶体细小，影响“我”的品质；另外“玻璃宫”的大小、形状、内壁光滑程度等细微的因素也会影响“我”的生长。有时候，尽管“我”得到主人的悉心照顾，但是难免还会有意想不到的因素影响“我”的长相，因此经常被主人的同伴戏谑地称为“我”的生长还与“我”主人的“人品”有关。

3 “我”参加宝石选美大赛

为了给主人争光，“我”也期盼着自己快点长大、长漂亮，早点摆脱这漫漫“长夜”……想着、想着，“我”闭上眼睛沉沉地睡着了，做了一个很长很长的梦，梦见自己长成一颗绿色大晶体，像一颗闪耀璀璨的绿宝石，宛然成为宝石界冉冉升起的“新星”。而“我”也顺理成章地收到来自宝石选美大赛主办方发来的邀请函，于是欣然前往参加比赛。赛场舞台上由于众多宝石佳丽的光临而熠熠生辉，耀眼无比。“我”仔细端详着周围的粉黛们：璀璨夺目的“钻石小姐”、兀自嫣红的“红宝石小姐”、含蓄深邃的“蓝宝石小姐”、翠绿欲滴的“绿宝石小姐”、圆润饱满的“猫眼石小姐”；除了这些举世闻名的“五大瑰宝”外，还有芳名在外的“水晶小姐”等，个个风姿绰约、

出类拔萃，都是宝石界的翘楚。

这时，绿宝石小姐(图 2a)注意到“我”(图 2b)，她上上下下打量了“我”一番，开口问道：“你是什么宝石，怎么外表和我有些相似，你具备成为宝石的基本品质了吗？不会只是徒有其表？”

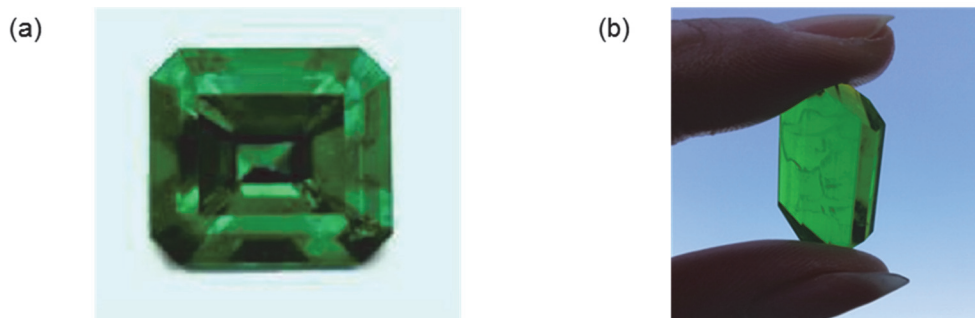


图 2 天然单晶绿宝石(a) [7]及学生合成的 $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ 晶体(b)

“我”莫名觉得有点恐慌，怯生生地问：“宝石需要什么品质呀？”

“一般来说，必须具备三项条件，一是美，即颜色、光泽漂亮，透明度好；二是坚硬、耐久，即具有稳定的物理化学性质；三是产出稀少，但有适度的供应来源[8]。”

“我”吞吞吐吐地回答：“‘我’放在水里，就‘支离破碎’($K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O \rightleftharpoons 3K^+ + [Fe(C_2O_4)_3]^{3-} + 3H_2O$)，‘我’失水就‘土崩瓦解’(结构坍塌)，见光就‘粉身碎骨’($2K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O \xrightarrow{\text{光照}} 3K_2C_2O_4 + 2FeC_2O_4 + 2CO_2\uparrow + 6H_2O$)，撞击易‘四分五裂’，可以人工合成……好像你说的品质‘我’都不具备。”

“你和我们简直天差地别。我们在空气中很稳定、硬度高、强度大、也稀缺。鱼目混珠是行不通的，你还是赶紧全身而退吧！”

“咱们不外乎都是元素周期表中一百多种元素里的其中几种元素化合形成的产物，怎么会差别这么大，这也太不公平了。”“我”伤心极了。

“我们五大宝石可是大自然的鬼斧神工之作，宝石界中的翘楚。看来你还是不了解我们宝石呀！目前市场上所见的宝石分为天然宝石、经化学或热处理的宝石、人造宝石三类。天然宝石又分为宝石、亚宝石、有机宝石三大类。真正的宝石只有钻石、红宝石、蓝宝石(红蓝宝石主要成分都是 Al_2O_3)、祖母绿宝石(主要成分 $Be_3Al_2Si_6O_{18}$)、猫眼石(主要成分 $BeAl_2O_4$)五种。亚宝石种类繁多，有玛瑙(主要成分 SiO_2)等十五种。有些宝石并非矿物质，如珍珠、珊瑚(主要成分都是碳酸盐)等可称为“有机宝石”。有些美石虽属于矿物质，但严格意义上说并非宝石，如中国的软玉、缅甸的翡翠(主要成分都是 $NaAlSi_2O_6$)等[9]。虽然你和我们宝石一样都有俊美的外表，但是其他条件你都不符合，你不是宝石。”

“我”垂头耷脑，万分沮丧：“为什么会这样呢？”

“不同种类的宝石是在各种不同的环境下经历几百万年才能形成。像金刚石是岩浆中的原生碳在高温、高压、适当的氧化还原环境下结晶生长成的[10]。其他宝石矿物的形成条件及演化过程更是千差万别和错综复杂的[11]。总之，我们都是身经‘水深火热’的历练才能铸就与生俱来的坚强品质。而你呢？”

“只要适宜的温度、湿度，再加上主人的细心呵护，‘我’在全世界各个地方的实验室都能生长。”

“那就对了，由于你从小被娇生惯养，所以很娇弱，怕水、怕光、怕风化。你的基因和你成长的环境铸就了你和我们截然不同的品质。”

“虽然‘我’不能成为宝石,但也有自身存在的价值。‘我’容易被合成,价格低廉,常是‘我’主人练习晶体合成的基础实验。在工业方面,‘我’是良好的有机反应催化剂,在污水处理、水溶性染料的光降解中起着重要作用^[12];‘我’在光的帮助下分解成黄色草酸亚铁,草酸亚铁和铁氰化钾反应生成滕氏蓝($3\text{FeC}_2\text{O}_4 + 2\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] = \text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\downarrow + 3\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$),在感光材料方面具有应用前景^[13]。你们天然晶体稀少,还常有瑕疵,显然已经不能满足人们在科学研究或其他方面的需求。随着科学技术的发展,人们已经能在多种繁杂的条件下合成高质量、高性能的晶体。如山东大学晶体材料国家重点实验室合成的380公斤美丽的KDP(KH_2PO_4)大晶体,是激光惯性约束核聚变目前唯一可用的频率变换器和光开关关键材料^[2]。

“嗯,我们都有自身存在的价值。钻石除了作为装饰,还可以制作各种切割、研磨工具;还用于半导体、航天、航空工业中。我们可能还有其他潜在的用途,等待聪明的人类进一步开发利用。”一旁的钻石小姐说道。

得到钻石小姐的肯定,“我”会心一笑,笑醒了。噢,还真是“日有所思、夜有所梦”,“我”还真成长为漂亮的绿色大晶体了,这不,“我”的主人正得意地举着“我”在蓝天(图2b)下欣赏呢!

4 结语

本文以“三草酸合铁(III)酸钾晶体”为第一人称,通过拟人化的手法阐述了在合成三草酸合铁(III)酸钾晶体实验中“三草酸合铁(III)酸钾晶体”的培养(成长)过程及影响她成长的一些因素。通过拟人化的手法描写她长成漂亮的晶体后,做了一个参加宝石选美大赛的梦,梦里和绿宝石发生了一系列精彩的对话,展示了她的性质和用途,顺便简单介绍了宝石的种类、成分、形成条件等。希望本文能形象地启发、引导学生对晶体培养和晶体性质的认识,激发学生对合成化学实验的兴趣和以后从事化学研究或化学相关工作的兴趣。兴趣的产生就像黑夜里飘着的萤火虫,常在你不经意时灵光一闪,希望学生也能有更多的灵光一闪,捕捉到自己对学习化学的兴趣并持之以恒,这也是本文的初衷。

参 考 文 献

- [1] 朱信华. 晶体生长绪论. [2019-02-26]. <http://www.doc88.com/p-2075050334636.html>.
- [2] 朱信华. 晶体生长方法简介. [2019-02-26]. <https://max.book118.com/html/2017/1101/138417390.shtm>.
- [3] 张志祥. 西部资源, **2013**, No. 5, 179.
- [4] 任艳平, 吕银云, 董志强. 大学化学, **2018**, 33 (9), 55.
- [5] 蔡维平. 基础化学实验(一). 北京: 科学出版社, 2004: 274.
- [6] 姚连增. 晶体生长基础. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1995: 24.
- [7] 祖母绿-绿色宝石之王. [2019-05-07]. <https://wenku.baidu.com/view/13c87f02dc36a32d7375a417866fb84ae45cc3ca.html?sxts=1557198522613>.
- [8] 王秉中. 人工晶体, **1983**, No. 2, 88.
- [9] 林梅村. 考古与文物, **2014**, No. 1, 76.
- [10] 邓燕华. 桂林冶金地质学院学报, **1991**, 11 (3), 331.
- [11] 何松. 珠宝科技, **2004**, 16 (57), 14.
- [12] 钟国清. 实验技术与管理, **2016**, 33 (9), 34.
- [13] 秦建芳, 马会宣. 应用化工, **2011**, 40 (4), 607.