
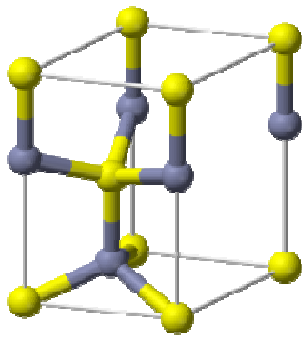
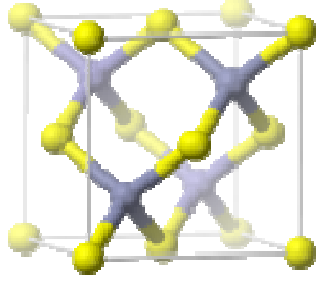


Ćwiczenie nr 4: Chemiczna droga do świata „nano”

Autorzy: Barbara Becker, Renata Kuczyńska

1. Siarczek kadmu – CdS

W przyrodzie występuje jako rzadki minerał *grenokit* - nazwany od nazwiska Charlesa Murraya, lorda Greenock, który pierwszy opisał ten minerał. Znany jest także inny minerał – hawleit, o innej budowie krystalicznej (patrz tabela niżej).

CdS – odmiany polimorficzne *		
CdS strącony	CdS heksagonalny	CdS o strukturze regularnej
	<p>Grenokit</p>  <p>Cd – kolor szary S – kolor żółty</p>	<p>Hawleit</p> 

* Warto zapoznać się z definicją polimorfizmu w oparciu o podręczniki (np. A. Bielański „Podstawy chemii nieorganicznej” PWN 2010) i/ lub źródła dostępne online (np. [http://pl.wikipedia.org/wiki/Polimorfizm_\(krystalografia\)](http://pl.wikipedia.org/wiki/Polimorfizm_(krystalografia))).

Grenokit jest jedynym wykorzystywanym minerałem kadmu. Minerał ten zazwyczaj spotykany jest obok innych minerałów siarczkowych, takich jak blenda cynkowa (ZnS) czy galena (PbS) stąd też kadm na ogół otrzymuje się w trakcie przerobu rud cynku i ołowiu.

Zastosowanie syntetycznie otrzymywanego siarczku kadmu jest różnorodne.

- Ponieważ otrzymuje się go łatwo i w czystej postaci, jest dogodnym surowcem do otrzymywania innych związków kadmu.
- Służy jako żółty pigment o dużej trwałości. Jest dostępny komercyjnie od 1840 r. i chętnie stosowany np. przez malarzy – patrz Vincent van Gogh cykl „Słoneczniki”.
- **CdS ma właściwości półprzewodnikowe** i był jednym z pierwszych związków stosowanych w tym celu.
- Jest wykorzystywany do produkcji fotorezystorów wrażliwych na światło widzialne i podczerwone.

- Cienkie warstwy CdS wykazują także właściwości piezoelektryczne.

Syntetyczny CdS otrzymuje się wieloma sposobami, które można zebrać w dwie grupy:

- strącanie trudno rozpuszczalnego w wodzie CdS w wyniku reakcji jonów kadmu z jonami siarczkowymi (duża skala produkcji, pigment): $Cd^{2+} + S^{2-} = CdS$

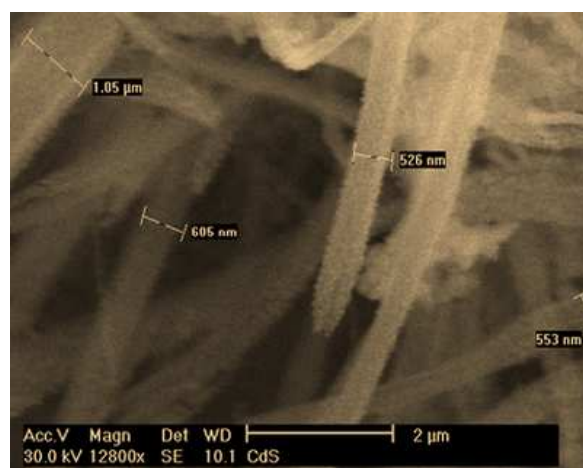
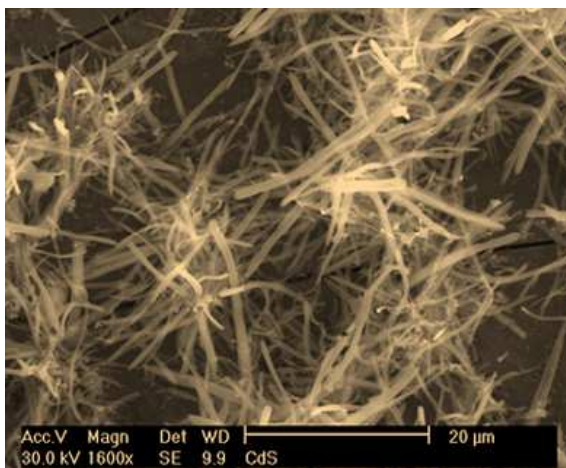
Metoda ma wiele wariantów, zależnie od zastosowanej soli kadmu, źródła jonów siarczkowych, stężenia reagentów, temperatury procesu, kwasowości środowiska reakcji, ewentualnych dodatków, itp.

- rozkład odpowiednio dobranych prekursorów, posiadających w swoim składzie zarówno kadm jak i siarkę.

Opracowano wiele specyficznych metod, pozwalających np. otrzymywać w sposób powtarzalny cienkie warstwy CdS czy tzw. kropki kwantowe (wymiary rzędu nanometrów). Dlaczego jest to ważne? Dlaczego wciąż poszukuje się metod selektywnych o dużej powtarzalności?



Luminescencja kropek kwantowych CdS oświetlanych promieniowaniem UV. **Długość fali emitowanego promieniowania zależy od rozmiaru kropek.**



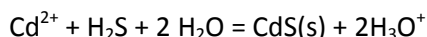
Mikrofotografie (skaningowy mikroskop elektronowy) cienkich warstw CdS otrzymanych metodą termicznego rozkładu prekursora.

W ramach ćwiczenia studenci otrzymają siarczek kadmu CdS wykorzystując

- prostą metodę strąceniową oraz
- termiczny rozkład prekursora

Doświadczenie 1: Wpływ stężeń reagentów i pH na wytrącanie CdS

Siarczek kadmu strąca się jako trudnorozpuszczalny osad po wprowadzeniu siarkowodoru (lub jego wodnego roztworu) do zakwaszonego roztworu soli kadmu zgodnie z ogólnym równaniem:



Siarczek strącony z roztworu wodnego ma zazwyczaj strukturę blendy cynkowej (ZnS, układ regularny), zaś jego barwa - zależnie od warunków strącania - zmienia się od cytrynowej do pomarańczowej. Z roztworów kwaśnych wytrąca się CdS o barwie kanarkowożółtej, z obojętnych strąca się siarczek pomarańczowożółty, a np. z amoniakalnych pomarańczowoczerwony.

Istotne znaczenie mają stężenia reagujących ze sobą roztworów reagentów. W przypadku roztworów mocno rozcieńczonych powstający CdS tworzy coraz drobniejsze „ziarna”, które w końcu przestają być zauważalne gołym okiem i otrzymana mieszanina sprawia jedynie wrażenie żółtawo zabarwionego roztworu. Czy jest to jednak roztwór?

Zadanie studenta polega na otrzymaniu CdS w myśl wyżej wymienionej reakcji.

Odczynniki:

- roztwór octanu kadmu $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cd}$ o stężeniu 0,1 M
- siarkowódór: roztwór wodny otrzymany przez nasycanie wody destylowanej gazowym H_2S przez czas ok. 1 minuty
- kwas solny HCl o stężeniu 5 M
- roztwór wodorotlenku sodu ok. 0,2 M
- roztwór amoniaku ok. 2M

Aparatura: zestaw kolb miarowych, cylindry miarowe, pipety i probówki.

Należy pamiętać o dokładnym opisanie naczyń ze sporządzanymi roztworami oraz probówek, w których wykonywane są reakcje!

Prace wstępne:

1. Wychodząc z 0,1 M roztworu wyjściowego octanu kadmu należy przygotować trzy inne rozcieńczone roztwory:
 - a) 0,01 M (czyli 10-krotnie rozcieńczony roztwór wyjściowy)
 - b) 0,001 M (czyli 10-krotnie rozcieńczony roztwór a.)
 - c) 0,0005 M (czyli 2-krotnie rozcieńczony roztwór b.)
2. Wychodząc z 5 M roztworu wyjściowego HCl należy przygotować 12 rozcieńczonych roztworów metodą kolejnych dwukrotnych rozcieńczeń. Otrzymamy w ten sposób roztwory o stężeniach od 2,5 M, 1,25 M, 0,625 M, ~0,31 M, ~0,16 M, i tak dalej do ok. ~0,001 M.

Wykonanie doświadczenia:

Należy wykonać trzy serie doświadczeń.

Seria 1.

Przygotować 13 podpisanych probówek (najlepiej ponumerować je od 0 do 12).

Do każdej z nich należy odmierzyć cylindrem miarowym po 10 cm^3 przygotowanego wcześniej **0,1 M roztworu octanu kadmu**, a następnie dodać do:

próbówki „0”: 1 cm^3 kwasu solnego o stężeniu 5M (wyściowy)

próbówki „1”: 1 cm^3 kwasu solnego o stężeniu 2,5 M

próbówki „2”: 1 cm^3 kwasu solnego o stężeniu 1,25 M

.....

.....

.....

próbówki „12”: 1 cm^3 kwasu solnego o stężeniu $\sim 0,001\text{ M}$

Następnie do każdej z przygotowanych mieszanin w probówkach „0” – „12” dodać po 1 cm^3 wody siarkowodorowej i wstrząsnąć probówką w celu zmieszania reagentów.

Seria 2.

Przygotować 5 podpisanych probówek (najlepiej ponumerować je np. od 21 do 25).

Do każdej z nich należy odmierzyć cylindrem miarowym po 10 cm^3 przygotowanego wcześniej **0,001 M roztworu octanu kadmu**, a następnie dodać do:

próbówki „21”: 1 cm^3 kwasu solnego o stężeniu $\sim 0,31\text{ M}$

próbówki „22”: 1 cm^3 kwasu solnego o stężeniu $\sim 0,019\text{ M}$

próbówki „23”: 1 cm^3 kwasu solnego o stężeniu $\sim 0,001\text{ M}$

próbówki „24”: 1 cm^3 dostarczonego roztworu NaOH

próbówki „25”: 1 cm^3 dostarczonego roztworu amoniaku $\text{NH}_3\text{ aq.}$

Następnie do każdej z przygotowanych mieszanin w probówkach „21” – „25” dodać po 1 cm^3 wody siarkowodorowej i wstrząsnąć probówką w celu zmieszania reagentów.

Seria 3.

Przygotować 5 podpisanych probówek (najlepiej ponumerować je np. od 31 do 35).

Do każdej z nich należy odmierzyć cylindrem miarowym po 10 cm^3 przygotowanego wcześniej **0,0005 M roztworu octanu kadmu**, a następnie dodać do kolejnych probówek pozostałe reagenty w ilościach podanych w serii 2.

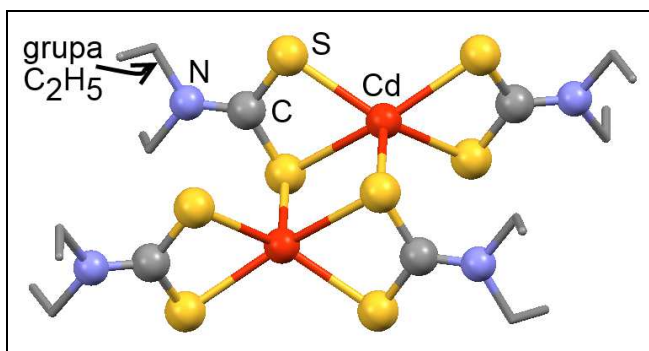
Zanotować obserwacje, warto sfotografować wyniki!

W przypadku, gdy nie widać „gołym okiem” osadu CdS, a jedynie zabarwienie roztworu, można wykorzystać wskaźnik laserowy do sprawdzenia, czy występuje efekt Tyndalla.

(Dla przypomnienia: <https://www.youtube.com/watch?v=TVSw-VMo2ZY>)

Doświadczenie 2: Rozkład termiczny prekursora CdS

W ćwiczeniu jako prekursor CdS został zastosowany *N,N*-dietyloditiokarbaminian kadmu. Jego budowę w ciele stałym pokazuje rysunek poniżej:



N,N-dietyloditiokarbaminian kadmu
(C₂H₅)₂NCS₂Cd – postać związku w kryształach

Warto zauważyć, że w stosowanym prekursorze każdy atom kadmu wiąże się wyłącznie z atomami siarki.

Zachęcamy do samodzielnego zapoznania się z tym związkiem i jego strukturą. Wykorzystać można w tym celu doskonały program MERCURY, który można pobrać pod adresem:

<http://www.ccdc.cam.ac.uk/Solutions/CSDSystem/Pages/Mercury.aspx>

i użytkować bezpłatnie. Program dostępny jest dla systemów operacyjnych Windows, Linux i MacOS. Rysunek powyżej został wykonany za pomocą właśnie tego programu. Dane strukturalne, niezbędne do wizualizacji struktury związku, zawarte są w pliku **ditiokarbaminian_cd.cif** załączonym do tej instrukcji.

Warto także pamiętać, że związki z grupy ditiokarbaminianów znajdują szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, np. w procesie wulkanizacji kauczuku. W rolnictwie stosowane są ditiokarbaminiany cynku i manganu służące jako fungicydy. Jak różnorodne jest to zastosowanie wskazuje przykład Antabusu (znanego wcześniej jako Esperal) – leku stosowanego w leczeniu alkoholizmu.

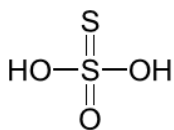
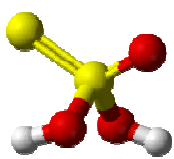
Wykonanie doświadczenia:

W płaskim tygielku umieścić należy szczyptę prekursora (objętość ok. ¼ ziarnka grochu), tygielkę przykryć szkiełkiem zegarkowym i ustawić na płytce metalowej umieszczonej na trójnogu nad palnikiem. Ogrzewać i obserwować przebieg rozkładu (kilka minut). Po jego zakończeniu odstawić tygiel do ostygnięcia, a następnie ocenić jego zawartość oraz dokładnie obejrzyć szkiełko zegarkowe. Co można wywnioskować z dokonanych obserwacji? W sprawozdaniu można zamieścić fotografie.

Sporo informacji na temat wzmiankowanych wyżej zagadnień zawartych jest w rozprawie doktorskiej dostępnej online: http://pbc.gda.pl/Content/3909/phd_kropidłowska.pdf

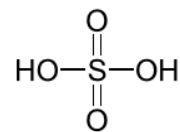
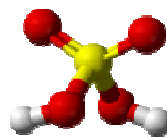
Doświadczenie jest skromną i bardzo uproszczoną wersją metody znanej jako CVD (*Chemical Vapor Deposition*, czyli osadzanie z fazy gazowej).

Doświadczenie 3: Rozkład tiosiarczanu sodu pod wpływem kwasu solnego



kwas tiosiarkowy

i



kwas siarkowy(VI)

Tiosiarczan sodu, sól bardzo nietrwałego kwasu tiosiarkowego, jest dobrze znany każdemu, kto kiedykolwiek zajmował się klasyczną fotografią, gdyż związek ten jest podstawą utrwalacza fotograficznego. Tworząc trwałe i rozpuszczalne w wodzie związki kompleksowe z jonami srebra usuwa po wywołaniu nienaświetlony bromek srebra z błony fotograficznej:



Po zakwaszeniu, roztwory tiosiarczanów, w tym i tiosiarczanu sodu, szybko mętnieją wskutek rozkładu powstającego przejściowo nietrwałego kwasu tiosiarkowego ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$) do siarki, ditlenku siarki i wody:



Wydzielająca się siarka tworzy zawiesinę koloidalną. Ta reakcja jest podstawą doświadczenia pozwalającego pokazać, jak na szybkość reakcji chemicznej może wpływać stężenie reagentów. W omawianym przypadku będzie to stężenie kwasu solnego.

Uwaga: w doświadczeniu można wykorzystać roztwory HCl przygotowane do poprzedniego doświadczenia!

Wykonanie doświadczenia:

Należy przygotować 0,02 M roztwór tiosiarczanu sodu przez rozpuszczenie 5 g uwodnionej soli – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – w 1000 cm^3 wody destylowanej. Do siedmiu zlewek („1” – „7”) odmierzyć po 250 ml tego roztworu. Następnie:

Do zlewki „1” dodać 5 cm^3 kwasu solnego o stężeniu 5 M. Zamieszać zawartość naczynia bagietką. Zanotować czas zmętnienia na tyle dużego, że patrząc przez zlewkę nie można już zobaczyć napisu na kartce papieru ustawionej za zlewką.

Do zlewki „2” dodać 5 cm^3 kwasu solnego o stężeniu 2,5 M. Zanotować czas zmętnienia.

Powtórzyć doświadczenie wykorzystując coraz bardziej rozcieńczony HCl i każdorazowo notując czas zmętnienia. Na wczesnych etapach reakcji można zidentyfikować tworzenie się zolu cząstek siarki przez wykorzystanie wskaźnika laserowego i obserwację efektu Tyndalla.

W sprawozdaniu należy przedstawić wykres czasu zmętnienia (min) w funkcji stężenia kwasu solnego $t = f(c_M\text{HCl})$. Co można wywnioskować z przeprowadzonego doświadczenia? Czym można wytłumaczyć mlecznobiałą barwę zmętnienia (wytrącanie siarki) jeżeli wiadomo, że siarka jest żółta?

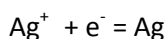
Doświadczenie 4: Srebro – od lustra do nanocząstek

Nanotechnologia zajmuje się procesami przebiegającymi w skali nanometrów, w przybliżeniu od 1 do 100 nm. Właściwości cząstek tak małych różnią się od właściwości cząstek w skali „makro” chociaż składają się one z tych samych atomów. Dobrze znane jest barwienie szkła na rubinowo przez koloidalne cząstki złota. Srebro koloidalne barwi szkło na żółto. Kolor tych metali w formie litej jest jednak inny...

Stare angielskie przysłowie „been born with a silver spoon in his mouth” (urodzony ze srebrną łyżeczką w ustach) nie tylko oznacza przyjsie na świat w bogatej rodzinie. Właściwości prozdrowotne srebra wykorzystywali już starożytni Egipcjanie i Grecy, aczkolwiek posługiwali się metalem w jego litej formie. Na przełomie XIX i XX wieku koloidalne cząstki srebra znalazły zastosowanie w klasycznej fotografii, a później jako środek o działaniu antybakteryjnym. Jak się okazało antybakteryjne właściwości nanocząstek srebra są jeszcze silniejsze.

Jest wiele metod otrzymywania nanocząstek srebra. Większość z nich operuje podejściem znanym jako „bottom up” i polega na otrzymaniu atomów tego pierwiastka, które w procesie kondensacji tworzą większe cząstki-agregaty.

Najczęściej wykorzystywanym substratem jest azotan srebra – AgNO_3 . Redukcja związków srebra prowadzi do atomów tego pierwiastka.



Reduktorami może być wiele związków chemicznych zdolnych do oddania elektronów i tym samym utlenienia się. Jednym z nich jest dobrze znany cukier – glukoza. W zależności od warunków reakcji, w tym stężeń reagentów, można, wykorzystując glukozę jako reduktor, uzyskać trzy różne postaci srebra:

- w makroskopowej formie lustra, o dobrze znanym, typowym dla metali połysku metalicznym;
- w postaci submikroskopowych cząstek nadających mieszaninie reakcyjnej szaroczną barwę oraz
- w postaci nanocząstek nadających mieszaninie reakcyjnej barwę żółtopomarańczową.

W ćwiczeniu zostaną otrzymane wszystkie trzy formy Ag .¹ Należy pamiętać, że istotne jest w tym przypadku ściśle przestrzeganie przepisu postępowania!

Odczynniki:

azotan srebra AgNO_3 0,1 M i 0,005 M

azotan amonu NH_4NO_3 0,5 M

kwas winowy $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ 0,1 M

wodorotlenek sodu NaOH 1M i 0,05 M

amoniak NH_3 *aq.* 0,05 M i 0,025 M

roztwór glukozy $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 1M

Aparatura:

1 zlewka 250 cm³, 4 zlewki 100-150 cm³ oraz 4 probówki (nowe!),

2 cylindry miarowe 25 cm³ i 3 o poj. 10 cm³,

mieszadło magnetyczne, ew. bagietka oraz wskaźnik laserowy.

Wykonanie doświadczenia:

a) Lustro

1. Przygotować ok. 150 cm³ gorącej wody w zlewce o poj. 250 cm³
2. Sporządzić dwa roztwory w zlewkach o poj. 100-150 cm³ przez zmieszanie odpowiednio:
 - I. 15 cm³ AgNO₃ 0,1 M i 10 cm³ NH₄NO₃ 0,5 M
 - II. 5 cm³ glukozy 1 M, 5 cm³ kwasu winowego 0,1 M i 15 cm³ NaOH 1 M.
3. Do każdej probówki wlać odmierzone cylindrem miarowym 6 cm³ roztworu I, a następnie po 6 cm³ roztworu II. **Natychmiast** wymieszać i **od razu** probówki wstawić do zlewki z gorącą wodą. Lustro Ag pojawia się zaraz po wymieszaniu obu roztworów.
4. Po ok. 10 minutach probówki wyjąć, wylać zawartość do naczynia przeznaczonego na zlewki, delikatnie opłukać wnętrze probówki wodą destylowaną. Otrzymaną posrebrzoną probówkę można zachować na pamiątkę...

b) Koloid submikrocząstek srebra

Do zlewki o poj. 100-150 cm³ umieszczonej na mieszadle magnetycznym dodawać kolejno:

1. 10 cm³ AgNO₃ 0,005 M
2. 5 cm³ NaOH 1 M
3. 10 cm³ NH₃ *aq.* 0,05 M
4. 5 cm³ glukozy 1 M

Po ok. 5 minutach (w zależności od temperatury otoczenia) pojawia się szaroczarne zabarwienie mieszaniny. Po upływie kolejnej minuty rozcieńczyć otrzymaną mieszaninę wodą destylowaną do objętości 60 cm³. Wykorzystując wskaźnik laserowy zaobserwować efekt Tyndalla. Porównać z wodą destylowaną.

c) Nanocząstki srebra

Do zlewki o poj. 100-150 cm³ umieszczonej na mieszadle magnetycznym dodawać kolejno:

1. 10 cm³ AgNO₃ 0,005 M
2. 10 cm³ NaOH 0,05 M
3. 5 cm³ NH₃ *aq.* 0,025 M
4. 2,5 cm³ glukozy 1 M

Gdy po ok. 10 minutach (w zależności od temperatury otoczenia) pojawi się najpierw żółte, a potem pomarańczowe zabarwienie mieszaniny rozcieńczyć ją wodą destylowaną do objętości 60 cm³.

Wykorzystując wskaźnik laserowy zaobserwować efekt Tyndalla. Porównać z poprzednim doświadczeniem.

W sprawozdaniu należy zamieścić zdjęcia otrzymanych form srebra.

Uwaga: W praktyce do otrzymanego zolu nanocząstek Ag dodaje się stabilizatory, które przeciwdziałają tworzeniu się większych agregatów. Gdy ich brak, zol powoli zmienia barwę wskutek powstawania większych skupisk.



¹ Zmodyfikowano postępowanie opisane w: J. Soukupova, L. Kvitek, M. Kratochvilova, A. Panacek, R. Pucek, *J.Chem. Educ.*, 87 (2010) 1094.