谷氨酸钠从其水溶液中的周期结晶现象*

陈小应 李如生

(清华大学化学系, 北京 100084)

关键词: 周期结晶, 晶体生长, 谷氨酸钠

早在本世纪初物理化学家们就已观察到, 某些物质从其熔融态或溶液中结晶出来时, 在某些条件下可形成周期性的宏观结晶条纹^[1,2], 这就是周期结晶现象. 由于这种现象和晶体生长、材料物性以及成矿过程等重要问题紧密相关, 很早就引起了人们的重视. 近年来有关非平衡非线性系统中自发产生各种时空有序现象(自组织现象)的各种理论(如耗散结构理论)^[3]的兴起, 重新引起了人们对这类现象的兴趣. 八十年代, Iwamoto 等先后报道了甲基苄基氨基甲酸酯(Methyl Mesitylcarbamate)从氯仿溶液^[4]和抗坏血酸(Ascorbic Acid)从甲醇溶液^[5]中的周期结晶现象. 由于问题的复杂性, 目前人们对该现象的认识还十分初步. 实验上已知的能产生周期结晶现象的体系还很有限, 理论上还不能对这类现象的起因作出圆满的解释. 本文报道一个前人还没有研究过的体系——谷氨酸钠-水体系的周期结晶现象.

1 实验

1.1 材料与装置

谷氨酸钠系分析纯 L-谷氨酸钠, 去离子水由电渗析法制得.

预备性的实验表明, 结晶器皿底表面的光滑平整程度对结晶形态起着非常重要的作用. 由于市售玻璃培养皿的底部不平, 而塑料培养皿与水的湿润性能较差, 溶液难于在其底表面铺展, 在我们的实验中, 结晶是在置于塑料培养皿中的玻璃载玻片上完成的. 塑料培养皿的直径为 90mm, 载玻片(1" × 3")厚度为 0.9mm. 实验时塑料培养皿放置在本身置于超级恒温槽中的金属桶内的样品台上. 金属桶的直径为 20cm, 高约 20cm. 金属桶上端有一塑料盖板, 盖板上留有出气小孔. 桶底放置一小杯水.

1.2 实验过程

预先配制好一定浓度(10g 谷氨酸钠 + 30ml 水)的谷氨酸钠标准水溶液, 调节好恒温槽的温度. 取 2ml 稀释了若干倍的标准溶液(下面称标准溶液的稀释度为若干), 加入塑料培养皿内, 再加入 15ml 去离子水, 摇匀后放入载玻片, 将培养皿转移至恒温槽中的金属

1994-05-26 收到初稿, 1994-09-02 收到修改稿. 联系人: 李如生. * 国家自然科学基金资助项目

桶内的样品台上, 盖上留有适当大小的出气孔的盖板, 让水份自然蒸发。

实验中主要考察恒温槽温度、溶液浓度(样品量)和样品室的敞开程度对结晶形态的影响。实验时环境温度为 20 ℃, 湿度为 60%。

2 结果

2.1 温度的影响

谷氨酸钠标准溶液的稀释度为 10, 盖板上出气孔的孔径为 15mm。实验表明, 恒温槽水浴温度在 40 - 50 ℃之间时可形成比较规则的结晶环。结晶随机地从不同地方产生。初始产生的环可有两种不同的环间距(下面称这种现象为双重环结构)。环间距随结晶过程而变化, 如果初始形成的环的环间距大于 2mm, 随着生长的进行, 环间距由大逐渐变小; 如果初始形成的环的环间距小于 2mm, 随着生长的进行, 环间距由小逐渐变大。最后两种环的环间距趋于一致, 约为 2mm。温度超过 50 ℃, 生成的结晶体呈放射型树枝状。而低于 40 ℃时, (如 30 ℃), 只有一部分区域形成环状结晶。图 1A(1),(2),(3) 是水浴温度分别为 30、50 和 60 ℃时产生的典型结晶形态。

图 1 谷氨酸钠水溶液产生的典型结晶形态

Fig.1 Typical patterns of crystallization of L-sodium glutamine from its aqueous solution

experimental condition:

A: dilution 10, aperature 15mm, bath temperature: (1)30 ℃, (2)50 ℃, (3)60 ℃;
B: aperature 15mm, bath temperature 50 ℃, dilution: (1)1, (2)10, (3)16; C: bath temperature 50 ℃, dilution 10, aperature: (1)5mm, (2)15mm, (3)complete opening

2.2 溶液浓度(稀释度)的影响

水浴温度控制为 50 ℃, 盖板上的出气孔孔径为 15mm, 采用不同稀释度的标准溶液进行实验。发现稀释度为 1 时, 生成的周期结晶环间距可达 1cm 量级。稀释度为 4-10 时, 可出现双重环结构: 环间距大的可至 2-3mm, 小的约为 1mm。随着生长的进行, 两种环的间距均趋于 1.5mm。实验中还可以发现, 使用不同稀释度的溶液, 得到的周期结晶的环间距与稀释度成反比。图 1B(1),(2),(3) 是稀释度分别为 1, 10 和 16 时产生的典型结晶形态。

2.3 样品室敞开程度的影响

水份蒸发速率不仅与温度有关,而且与样品室敞开程度有关.实验中我们通过调节盖板上的出气孔的孔径调节其敞开度.为此我们做了两个对比实验,一是将出气孔孔径进一步缩小至 5mm,另一个是将样品室完全敞开.实验时,水浴温度控制为 50℃,标准溶液的稀释度为 10.结果表明孔径为 15mm 时,可得到周期结晶,环间距为 2mm 左右.孔径为 5mm 时,部分结晶呈周期环状,但其所占面积很小,大部分不生成周期结晶,其中还可看到分形结构.当敞口时,几乎看不到环状结构.图 1C(1),(2),(3)是孔径分别为 5mm,15mm 和完全敞开时产生的典型结晶形态.

3 讨论

上面主要研究了温度、溶液浓度和样品室的敞开程度对谷氨酸钠从其水溶液薄膜产生的结晶体形态的影响.由于这三者都会影响到结晶的速度,因此我们的实验表明,只有当结晶的速度限制在一定范围内时才可能产生周期结晶现象.但它们并不仅仅通过影响结晶速度而影响结晶形态.例如在我们的实验环境下,当样品室完全敞开时,即使改变温度而调节结晶速度仍无法得到周期结晶.这说明改变盖板上小孔的孔径的作用不仅仅是改变水份蒸发速度而改变结晶速度,而且通过改变结晶环境的气氛而影响结晶形态.

结晶样品的电镜分析表明,周期结晶表现为晶体大小和晶体密度两者的周期性变化.在某些情况下,密度的周期性交替变化是不连续的,在环与环之间没有任何结晶体.导致这种变化的机制还不清楚,但根据我们的初步分析^[6]可以推测,除了成核、生长、传热和溶质、溶剂的扩散过程以外,由界面张力引起的流体力学过程可能也是导致周期结晶的重要原因之一.但详细机理的确定需要更加细致的研究.

参 考 文 献

- 1 Hedges E S, Myers J E. The Problem of Physico-Chemical Periodicity, New York: Longmans Green, 1926, 34
- 2 Hedges E S. Liesegang Rings, London: Chapman & Hall LTD., 1932, 75
- 3 Nicolis G, Prigogine I. Self-Organization in Nonequilibrium Systems, New York: Wiley, 1977, 1
- 4 Iwamoto K, Mitomo S, Fukide J, et al. Bull. Chem. Soc. Japan, 1982, 55:709
- 5 Iwamoto K, Mitomo S, Seno M J. J. Colloid interface Sci., 1984, 102:477
- 6 陈小应. 清华大学硕士论文, 1994

Periodical Crystallization of Sodium Glutamine from its Aqueous Solution

Chen Xiaoying Li Rusheng

(Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract: The crystallization of L-sodium glutamine from its aqueous solution is studied experimentally. It is found that under certain conditions, the crystallization may exhibit periodical patterns. The effects of the temperature of crystallization, the concentration of solution (the amount of solute) and the opening of the container on the crystallization patterns are studied in some detail.

Keywords: Periodical crystallization, Crystal growth, Sodium glutamine