

Crystallisation of a film of copper chloride in the presence of additives

Preliminary study on the experimental conditions and criteria of quality

*Jean-Georges Barth, Jean Roussaux, Klaus Suppan,
Silvani Rosa dos Santos*

Summary

The work presented here describes a new type of chamber for the application of the technique of thin-layer crystallisation of copper chloride in the presence of an additive with the aim of reducing the period of time taken for the appearance of the first crystal nucleus, and thereby improving the morphological uniformity of the crystallogram obtained. The additive used was milk, either raw or treated to preserve it. The chamber is a PVC cylinder with a volume of 0.78m³. Under standard operating conditions, a conical airflow (humidity 42.5%, temperature 28.5°C, initial flow 490 L/h) passes downwards through the cylinder creating isotropic conditions around the annular table carrying the crystallisation dishes. Photographic recording allows the calculation of the time interval (Δt_E) between the first crystallisation observed in one dish (time t_1) and the start of crystallisation in the other dishes. The spread of Δt_E is determined by calculating t_M (median of the start of crystallisation), and by counting the dishes whose values of Δt_E are contained within the intervals $t_M \pm 30$ min (Ni), $t_1 + 60$ min (N60), $t_1 + 90$ min (N90) and $t_1 + 120$ min (N120).

The reproducibility of the experimental conditions is satisfactory: the maximum humidity (RHmax) is between 86 and 88%, the time taken ($t(60)$) to return to a RH of 60% = 1419 \pm 72 min, t_1 = 1438 \pm 41 min and t_M = 1485 \pm 31 min. The spread of time intervals for the appearance of the first nucleus is reduced and the morphological homogeneity of the crystals is improved compared with those from experimental set-ups used previously. The dilution of the crystallisation mixture (to 1/2 or to 3/4) eliminates felting and increases from 84% to 94% the proportion of crystallograms correctly assigned to the additive used. Overall, 85 to 97% of the crystallograms are correctly interpreted. Altogether, the parameters analysed indicate that the new chamber allows good control of the climatic conditions and improves the reproducibility of experiments.

Résumé

Le présent travail décrit une nouvelle enceinte pour la mise en œuvre de la technique de cristallisation en couche mince du chlorure cuivrique en présence d'un additif, destinée à réduire la dispersion du temps d'apparition du premier germe et corrélativement à améliorer l'homogénéité morphologique des cristallogrammes obtenus. L'additif utilisé est du lait cru ou traité en vue de sa conservation. L'enceinte est un cylindre en PVC d'un volume de 0,78m³. Dans les conditions standard de fonctionnement l'enceinte est traversée de haut en bas par un flux d'air conique (Humidité relative 42,5 %, Température 28,5°C, Débit initial 490 L/h) réalisant des conditions isotropes autour de la table annulaire portant les coupelles de cristallisation. Un enregistrement photographique permet de calculer

les intervalles de temps (Δt_E) entre la première cristallisation observée dans une coupelle (temps t_1) et les débuts de cristallisation dans les autres coupelles. La dispersion de Δt_E est déterminée par le calcul de t_M (médiane du début de cristallisation), et par le dénombrement des coupelles dont les valeurs de Δt_E sont comprises dans les intervalles $t_M \pm 30$ min (Ni), $t_1 + 60$ min (N60), $t_1 + 90$ min (N90) et $t_1 + 120$ min (N120).

La reproductibilité des conditions expérimentales est satisfaisante: HRmax comprise entre 86 et 88 %, la durée ($t(60)$) pour revenir à une HR de 60% = 1419 ± 72 min ; $t_1 = 1438 \pm 41$ min et $t_M = 1485 \pm 31$ min. La dispersion du temps d'apparition du premier germe est réduite et l'homogénéité morphologique des cristaux améliorée par rapport aux dispositifs antérieurs. La dilution du mélange à cristalliser (au 1/2 ou au 3/8) élimine le feutrage et fait passer de 84% à 94% la proportion de cristallogrammes correctement rapportés à l'additif mis en jeu. Globalement, 85 à 97 % des cristallogrammes sont correctement interprétés. L'ensemble des paramètres analysés indique que la nouvelle enceinte permet un bon contrôle des conditions climatiques et améliore la reproductibilité des expériences.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird eine neue Kammer für die Durchführung der Dünnschichtkristallisation von Kupferchlorid in Anwesenheit eines Zusatzes beschrieben. Ziel der Neukonstruktion ist die Reduktion der Streuung der Erscheinungszeit des ersten Keimes und folglich die Verbesserung der morphologischen Homogenität der Kristallogramme. Als Zusatz wird Milch, roh oder zur Konservierung behandelt, verwendet. Die Kammer besteht aus einem Zylinder aus PVC mit einem Volumen von 0,78 m³. In den Standardversuchsbedingungen fließt von oben nach unten ein kegelförmiger Luftstrom (relative Feuchtigkeit 42,5%, Temperatur 28,5°C, Anfangsdurchflussmenge 490 L/St) durch die Kammer. Dadurch entstehen um den Ringtisch, auf dem die Kristallisationsschalen stehen, isotrope Verhältnisse. Photographien in regelmäßigen zeitlichen Abständen aufgenommen erlauben die Zeitabstände (Δt_E) auszurechnen, welche zwischen der Anfangszeit des Kristallisationsbeginns der ersten Schale (Zeit t_1) und den anderen Schalen bestehen. Die Streuung von Δt_E wird durch den Median t_M bestimmt, sowie durch die Auszählung der Schalen deren Δt_E Werte sich in Zeiträumen befinden, die durch $t_M \pm 30$ min (Ni), $t_1 + 60$ min (N60), $t_1 + 90$ min (N90) und $t_1 + 120$ min (N120) definiert werden.

Die Wiederholbarkeit der Versuchsbedingungen ist befriedigend: RHmax schwankt zwischen 86% und 88%, die Dauer ($t(60)$), um zu einer RH von 60% zurückzukehren, beträgt 1419 ± 72 min; $t_1 = 1438 \pm 41$ min und $t_M = 1485 \pm 31$ min. Die Streuung der Erscheinungszeit des ersten Keimes ist stark reduziert und die morphologische Homogenität der Kristallisationsbilder im Vergleich mit verschiedenen Typen von Kristallisationskammern entsprechend verbessert.

Die Verdünnung (1/2 oder 3/8) der zu kristallisierenden Mischung beseitigt die Verfilzung auf den Platten und erhöht die richtige Zuordnung von Kristallogrammen im Blindversuch von 84% auf 94%. Insgesamt werden 85% bis 97 % aller Kristallogramme richtig ausgewertet. Die Gesamtheit der untersuchten Parameter zeigt, dass die neue Kammer eine gute Kontrolle der klimatischen Bedingungen und damit die Verbesserung der Reproduzierbarkeit ermöglicht.