

МАССОВАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ. II. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ НА МНОГИХ УРОВНЯХ ПРИ ПОСТОЯННОМ ПИТАНИИ¹⁾

А. М. КУЗЬМИН

Массовая кристаллизация на многих уровнях при «постоянном» питании раствора имела своей целью проследить в течение относительно длительного времени явления роста и растворения кристаллов. «Постоянное» питание растворов в данном случае мыслится, как дополнительное, которое через определенные промежутки времени вносилось в раствор в целях предупреждения его истощения и тем самым для поддержания непрерывного роста кристаллов.

Данного характера экспериментальные исследования были поставлены с целью показать, что сопровождающие процесс кристаллизации концентрационные потоки не только способны перемешивать пересыщенный раствор, но, действуя против силы тяжести, они способны увлекать растворенное вещество снизу вверх и на своем пути, как вихревые струи, действующие в одном направлении, всасывать пересыщенный раствор с боков и тем самым вопреки ожиданиям благоприятствовать большей скорости роста кристаллов верхних уровней по сравнению с кристаллами нижних.

Для решения только что поставленной задачи был проделан ряд опытов, и на рассмотрении одного из них остановимся в данной работе.

В противоположность эксперименту П. А. Земятченского с 3 кристаллами (1914) в нашем опыте единовременной кристаллизации участвовало 33 кристалла, которые были расположены в трех горизонтах, равно (5 см) отстающих друг от друга. Верхний горизонт на 6 см находился ниже уровня раствора, а нижний уровень кристаллов в 5 см от дна кристаллизатора. Кристаллы нижних уровней находились под кристаллами верхних, т. е. три кристалла различных уровней, будучи подвешенными один под другим, составляли одну колонну. Колонны, числом 11, были расположены относительно друг друга на равных расстояниях. Кристаллизатор с погруженными в раствор 33 кристаллами квасцов был наглухо закрыт, для того чтобы снизить до минимума испарение и тем самым устранить этот фактор пересыщения раствора (фиг. 1).

Эксперимент длился 2 месяца. Через каждые 6 дней кристаллы извлекались из раствора, воздушно подсушивались, взвешивались и снова опускались в кристаллизатор. С 23 февраля по 6 мая кристаллизационная температура колебалась около 13,5°C, исключительно редко приближа-

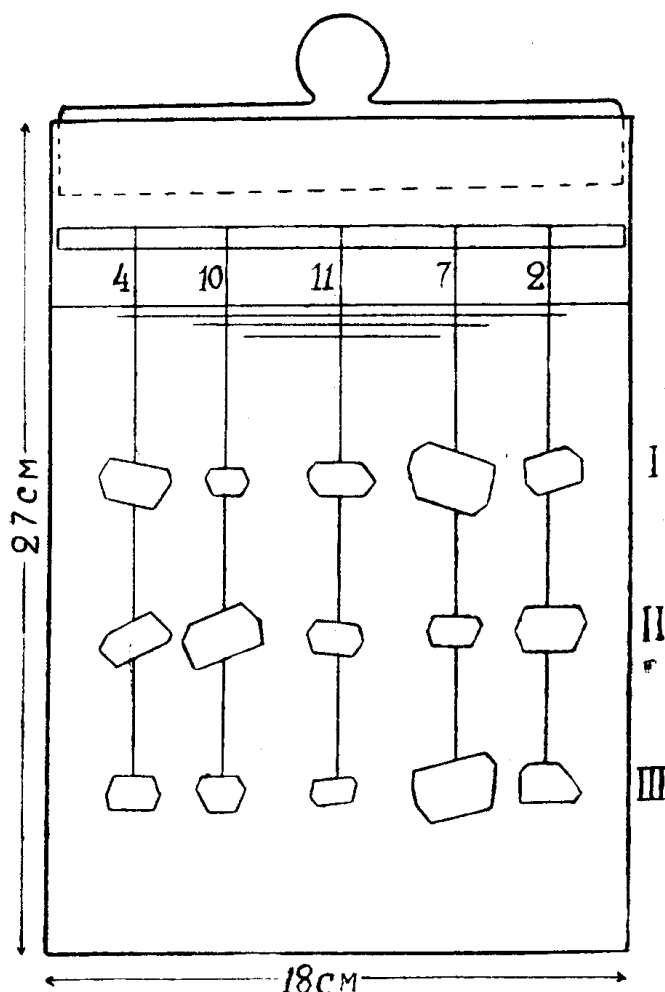
¹⁾ Доклад, прочитанный на научной конференции по диэлектрикам и полупроводникам 6 февраля 1958 г. в г. Томске.

Рост и растворение кристаллов 4 колонны

Таблица 1

Горизонты	Дни взвешиваний	23/II	1/III	6/III	12/III	18/III	24/III	30/III	6/IV	12/IV	18/IV	24/IV	30/IV	6/V
Верхний	Вес кристаллов	8,0236	7,2501	8,7516	8,6701	9,1960	9,4883	9,5902	9,4831	9,9039	10,4358	10,7922	11,0675	10,9350
	Относительный прирост		-0,7735	1,5015	-0,0815	0,5259	0,2923	0,1019	-0,1071	0,4208	0,5319	0,3564	0,2753	-0,1325
	Проценты		-9,64	20,71	-0,93	6,06	3,18	1,07	-1,12	4,44	5,37	3,41	2,55	-1,20
	Абсолютный прирост		-0,7735	0,7280	0,6465	1,1724	1,4647	1,5666	1,4595	1,8803	2,4122	2,7686	3,0439	2,9114
	Проценты		-9,64	9,07	8,06	14,61	18,25	19,52	18,19	23,43	30,06	34,50	37,94	36,28
Средний	Вес кристалла	8,4761	7,6202	8,9146	8,8038	9,2441	9,4014	9,5151	9,2525	9,6821	10,2970	10,6458	10,9860	10,8674
	Относительный прирост		-0,8559	1,2944	-0,1108	0,4403	0,1573	0,1137	-0,2626	0,4296	0,6149	0,3488	0,3402	-0,1186
	Проценты		-10,10	16,99	-1,24	5,00	1,70	1,21	-2,76	4,64	6,35	3,39	3,19	-1,08
	Абсолютный прирост		-0,8559	0,4385	0,3277	0,7680	0,9258	1,0490	0,7764	1,2060	1,8209	2,1697	2,5099	2,3913
	Проценты		10,10	5,17	3,86	9,06	10,91	12,32	9,16	14,23	21,48	25,60	29,61	28,21
Нижний	Вес кристаллов	7,5814	6,8313	7,8701	7,6909	7,8511	7,8395	7,9128	7,6210	7,8456	8,3679	8,5726	8,7674	8,5954
	Относительный прирост		-0,7501	1,0388	-0,1792	0,1602	-0,0117	0,0734	-0,2918	0,2246	0,5223	0,2047	0,1948	-0,1720
	Проценты		-9,89	15,2	-2,28	2,08	-0,15	0,94	-3,69	2,95	6,66	2,45	2,27	-1,96
	Абсолютный прирост		-0,7501	0,2887	0,1095	0,2697	0,2580	0,3314	0,0396	0,2642	0,7865	0,9912	1,1860	1,0140
	Проценты		-9,89	3,81	1,44	3,56	3,40	4,37	0,52	3,48	10,37	13,07	15,64	13,37

ясь к крайним пределам 14° и 13° ; наиболее частые отклонения в ту и другую сторону не превосходили $0,2-0,3^\circ$. Через каждые три шестидневки производилась подкормка раствора в виде добавки сухой соли. Для иллюстрации поведения всех 33 кристаллов приведем общую диаграмму



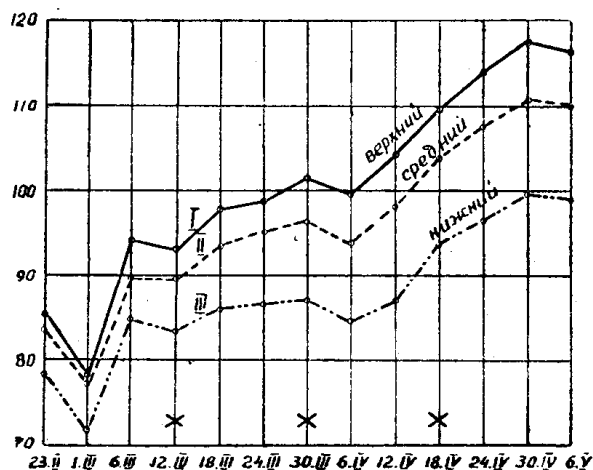
Фиг. 1. Схема кристаллизатора с подвешенными в нем 11 колоннами кристаллов

кривых роста и растворения кристаллов в граммах (фиг. 2) и общую диаграмму относительных и абсолютных величин прироста кристаллов, выраженную в процентах (фиг. 3). За недостатком места приведем 2 таблицы роста и растворения кристаллов двух колонн, характеризующие поведение кристаллов от одного взвешивания до другого. В этих таблицах даются цифры, характеризующие вес кристалла в граммах на день его взвешивания, затем приводятся цифры относительного и абсолютного прироста в граммах и вычисляются цифры относительного и абсолютного прироста в процентах.

Изучая весь цифровой и графический материал по кристаллизации кристаллов 11 колонн и изучая все явления, сопровождающие кристаллизацию на данном этапе, приходим к нижеследующим выводам.

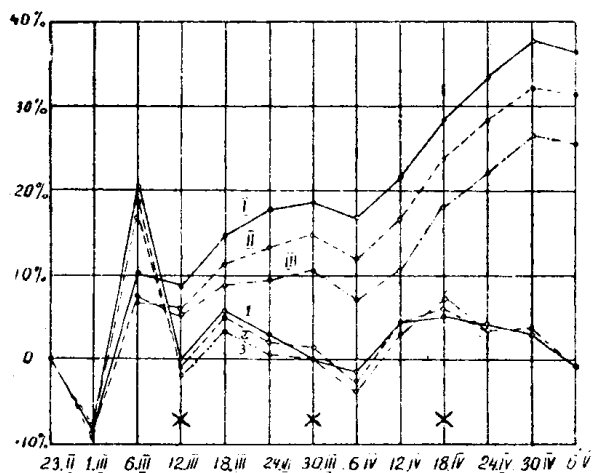
1. Общая диаграмма роста 33 кристаллов (фиг. 2) и общая диаграмма относительного и абсолютного прироста (фиг. 3) наглядно показывают, что рост кристаллов на трех различных уровнях в общем протекал с различной скоростью. Например, об этом говорят цифры и кривые рос-

та кристаллов, имевшего место с 1.III по 6.III, свидетельствующие о бурной, правильнее сказать, об ураганной скорости роста кристаллов. В течение этих 6 дней все кристаллы обнаружили весьма резкую тенденцию к росту и значительно превзошли свои размеры по сравнению



Фиг. 2. Общая диаграмма роста и растворения 33 кристаллов (в граммах), подвешенных на трех уровнях.
X — дни подкормки раствора.

с первоначальной их величиной и весом кристаллов на 1 марта. Более плавный рост кристаллы показали позже в течение сравнительно длительного времени. Истощение растворов на данном этапе кристаллизации предупреждается тремя подкормками, имевшими место 12 и 30 марта и 18 апреля.



Фиг. 3. Общая диаграмма относительных (1, 2, 3) и абсолютных (I, II, III) величин прироста тех же 33 кристаллов (в процентах).
X — дни подкормки раствора.

Сравнивая кривые абсолютного и относительного прироста кристаллов от одного взвешивания до другого, можно сказать, что, как правило, кристаллы верхнего горизонта растут значительно быстрее, чем кристаллы среднего, а скорость роста кристаллов среднего горизонта идет заметно скорее, чем скорость роста кристаллов нижнего. Данный вывод не-

редственно вытекает из общих диаграмм, приведенных на фиг. 1. Из этого правила, как следует из таблиц, имеются сравнительно редкие исключения.

2. После относительно бурного роста кристаллов в ряде случаев наступает обратный процесс — растворение. Так, после ураганного роста в течение 1.III—6.III кристаллами извлекается из раствора большое количество растворенного вещества, чем это требовалось состоянием равновесия. Точно такую же картину мы имеем на участке 6.IV—6.V. В результате длительного и неуклонного роста кристаллов, длившегося с 6.IV по 30. IV, из раствора оказалось изъятым растворенного вещества больше, чем следовало, что привело к последующему (30.IV—6.V), хотя и очень небольшому, растворению кристаллов.

3. На всем протяжении данного эксперимента массовой кристаллизации осадки кристаллов на дне кристаллизатора, как правило, отсутствуют. В промежутке 23.II—1.III 11 колонн кристаллов по ошибке оказались опущенными в еще горячий раствор. Это обстоятельство привело, с одной стороны, к сравнительно резкому растворению подвешенных кристаллов, а с другой — при охлаждении раствора до $13,5^{\circ}$ к появлению на дне кристаллизатора обильных кристаллов, которые в первые два дня продолжали увеличиваться как в своих размерах, так и численно, на пятый и особенно на шестой день стало заметно, что кристаллический осадок начал растворяться, но 1 марта на дне кристаллизатора кристаллы были еще обильны, а взвешивание показало, что все 33 кристалла по сравнению с первоначальным их весом уменьшились в размерах. К 4 марта кристаллы на дне полностью исчезли. Взвешивание 6 марта показало, что кристаллы по весу значительно превзошли первоначальный свой размер, а по сравнению с размерами на 1 марта они показали еще более резкое увеличение в своем весе.

Это наблюдаемое явление укрепило наши намерения применить при кристаллизации сухую подкормку путем добавки в раствор сухой соли. Эта последняя в период 12.III—18.III и 18.IV—24.IV на дне кристаллизатора не позднее, чем к концу четвертого дня полностью переходила в раствор, поддерживая тем самым его пересыщение.

В течение 30.III—6.IV кристаллы несколько растворились, причем относительно большую скорость растворения обнаружили кристаллы нижнего горизонта; заметно меньшую скорость растворения показали кристаллы двух других горизонтов. С одной стороны, растворение кристаллов явилось следствием общего истощения раствора, с другой — угнетающую роль дополнительно могла оказать и подкормка раствора, так как 30 марта в качестве подкормки в раствор было добавлено соли в два раза больше, чем 12 марта. Подкормка первое время сама притягивала к себе растворенное вещество, и ее кристаллы увеличивались в размерах, и это обстоятельство несколько усилило растворение подвешенных кристаллов. Однако 4 апреля наметилась явная тенденция растворения кристаллического осадка, но 6 апреля, как показало взвешивание, кристаллы колонн не достигли своих размеров, какие они имели к 30 марта.

4. Одним из основных факторов в общем росте кристаллов и в предпочтительном росте верхних кристаллов по сравнению с нижними являются концентрационные потоки. Чтобы объяснить причину, обуславливающую относительно быстрый рост кристаллов верхних уровней по сравнению с нижерасположенными кристаллами в колонне, приходится сказать, что наши представления о концентрационных потоках, как они трактовались Г. В. Вульфом (1895—1917), были не совсем точные. Нам казалось, что этот поток, поднимающийся над кристаллами, состоит из обедненных растворимым частям раствора, и принималось, что его кон-

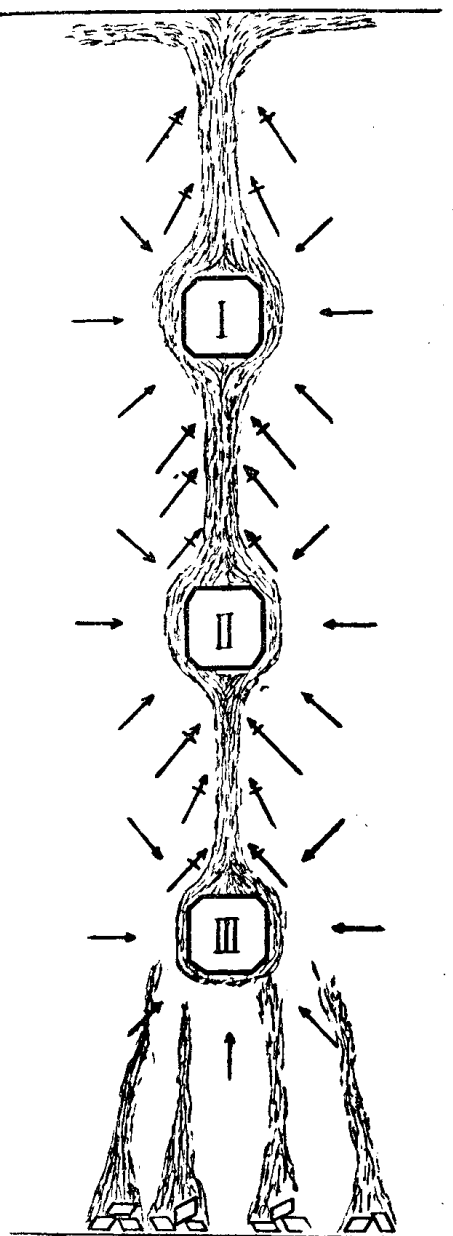
Рост и растворение кристаллов 10 колонны

Т а б л и ц а

Горизонты	Дни взвешиваний	23/II	1/III	6/III	12/III	18/III	24/III	30/III	6/IV	12/IV	18/IV	24/IV	30/IV	6/V
Верхний	Вес кристаллов	5,0502	4,6168	5,8202	5,7754	6,1904	6,4405	6,5373	6,4809	6,8269	7,2529	7,5458	7,8156	7,7583
	Относительный прирост		—0,4334	1,2034	—0,0448	0,4150	0,2501	0,0968	—0,0564	0,3460	0,4260	0,2929	0,2698	—0,0573
	Проценты		—8,58	26,06	—0,77	7,18	4,14	1,50	—0,86	5,34	6,24	4,04	3,57	—0,73
	Абсолютный прирост		—0,4334	0,7700	0,7252	1,1402	1,3903	1,4871	1,4307	1,7767	2,2027	2,4956	2,7654	2,7081
	Проценты		—8,58	15,25	14,36	22,58	27,23	29,45	28,33	35,18	43,61	49,41	54,76	53,62
Средний	Вес кристаллов	10,4158	9,6025	11,0336	10,9784	11,5461	11,8136	11,9401	11,7676	12,2673	12,8758	13,3062	13,6743	13,5950
	Относительный прирост		—0,8133	1,4311	—0,0552	0,5677	0,2675	0,1271	—0,1731	0,4997	0,6085	0,4304	0,3681	—0,0793
	Проценты		—7,81	14,90	—0,50	5,17	2,32	1,07	—1,45	4,25	4,96	3,34	2,77	—0,58
	Абсолютный прирост		—0,8133	0,6178	0,5626	1,1303	1,3978	1,5249	1,3518	1,8515	2,4600	2,8904	3,2535	3,1792
	Проценты		—7,81	5,93	5,40	10,85	13,42	14,64	12,98	17,77	23,62	27,75	31,28	30,52
Нижний	Вес кристаллов	6,0742	5,4150	6,5827	6,4554	6,7646	6,8366	6,9837	6,7378	7,1040	7,6979	8,0065	8,3116	8,2220
	Относительный прирост		—0,6592	1,1677	—0,1273	0,3092	0,0720	0,1471	—0,2459	0,3662	0,5939	0,3086	0,3051	—0,0896
	Проценты		—10,85	21,56	—1,93	4,79	1,46	2,15	—3,52	5,43	8,36	4,01	3,81	—1,08
	Абсолютный прирост		—0,6592	0,5085	0,3812	0,6904	0,7624	0,9095	0,6636	1,0298	1,6237	1,9323	2,2374	2,1478
	Проценты		—10,85	8,37	6,27	11,37	12,55	14,97	10,92	16,95	26,73	31,81	36,83	35,36

центрация должна отвечать насыщенному или чуть пересыщенному состоянию. Считалось, что в результате концентрационных потоков верхняя часть раствора разубоживается и в общем обедняется растворенным веществом.

Однако наши эксперименты массовой кристаллизации показали, что общепринятое представление о концентрационных потоках не отвечает действительности. Концентрационный поток (фиг. 4), возникающий над



Фиг. 4. Колонна кристаллов, концентрационные потоки, обмывающие кристаллы колонны. Кристаллы подкормки на дне кристаллизатора с концентрационными потоками над ними. ↗ — направление кристаллизационной диффузии, перечеркнутая стрелка указывает направление подсасываемых в поток порций пересыщенного раствора.

каждым кристаллом и действующий в одном и том же направлении, относительно длительное время способен не только перемешивать раствор, но и как вихревой поток способен подсасывать его, подобно действию центробежного насоса или инжектора, и увлекать вверх, т. е. концентрационный поток по своему характеру имеет почти ту же концентрацию пересыщения, что и раствор. Вот это-то обстоятельство и является весьма важным фактором в кристаллизации, а относительно большая скорость перемещения пересыщенного раствора в концентрационном потоке просто объясняет нам то, что кристаллы более верхних горизонтов, как правило, показали большую скорость роста по сравнению с кристаллами нижних горизонтов.

Далее, когда речь идет о кристаллизации, то концентрационным потоком обычно приписывалась ведущая роль в росте кристаллов, и в случае слабо пересыщенных растворов медленный рост кристаллов объясняли действием диффузии. Однако ясно, что рост кристалла нельзя себе представить без диффузии питающей его среды (кристаллизационная диффузия) и концентрационного потока. В сущности кристаллизационная диффузия и концентрационный поток являются двумя сторонами одного и того же явления, которые взаимосвязаны и взаимообусловлены. Поэтому в зависимости от состояния раствора при кристаллизации скорость диффузионного потока к кристаллу может возрастать или уменьшаться и соответственно будет увеличиваться или уменьшаться над кристаллом мощность концентрационного потока.

Как указывалось выше, в период 23 февраля—1 марта имел место случай, когда на дно кристаллизатора выпал обильный кристаллический

осадок, который ближе к 1 марта начал уже растворяться и в течение следующей шестидневки полностью исчез, а висящие над ним кристаллы бурно увеличивали свои размеры. Следует объяснить, таким образом, что над кристаллами осадка в растворе поднимались концентрационные факелы, такие же концентрационные струи поднимались и над подвешенными кристаллами, которые в своем совместном действии привели всю массу раствора в движение. Подвешенные кристаллы в растворе во много раз превосходили размеры всей массы кристаллов на дне кристаллизатора, и поэтому они обладали большими способностями создать вокруг себя относительно большие в диаметре области питания и вызвать тем самым большую скорость кристаллизационной диффузии растворенного вещества к кристаллу и, естественно, создать в этих условиях мощные концентрационные потоки и обусловить тем самым соответствующий рост кристаллов различных уровней.

Вот это первое наблюдение над исчезновением кристаллического осадка и одновременного роста кристаллов в период между 1—6 марта, подтвердившее наши ожидания, дало нам в руки, как уже было сказано выше, возможность периодически (12.III, 30.III и 18.IV) подкармливать раствор, добавляя в него сухую соль. И каждый раз эта добавка через некоторое время, полностью исчезая, переходила в раствор и способствовала одновременному росту всех 33 кристаллов в течение относительно длительного времени.

5. Рост октаэдрических граней квасцов идет, как правило, неравномерно. Независимо от положения граней они в своем росте перемещаются на различную величину. Сравнительно часто нарастание грани идет ступенями, которые возникают то тут, то там, то исчезают, то снова появляются. Наряду с общим ростом кристаллов имеет место частичное растворение граней. Неравномерность роста кристаллов в случае массовой кристаллизации объясняется тем, что концентрационные потоки непостоянны по плотности и не в одинаковой мере омывают растущий кристалл. Далее, общая неравномерность роста кристаллов в известной мере зависит от того, в какой части кристаллизатора находится кристалл: кристаллы в центральной части кристаллизатора растут относительно быстрее, чем кристаллы на периферии.

6. Подвешенные кристаллы первоначально представляли собой в большинстве случаев изометричные несовершенные кристаллы, которые в течение всего процесса кристаллизации получили тенденцию вытягиваться более или менее в горизонтальном направлении. Подобное явление указывает на то, что закон земного тяготения, несмотря на сложный характер движения в растворе, заметно проявляет себя в росте кристаллов нашего эксперимента.

7. Метод кристаллизации на многих уровнях с применением подкормки дает основание для построения нового типа кристаллизатора, в котором рост кристаллов должен будет протекать с самого начала при обыкновенных или любых заданных условиях, т. е. без предварительного нагрева раствора для получения его насыщенного состояния при любой относительно высокой температуре и медленного, постепенного охлаждения.

8. В заключение следует сказать, что экспериментальные исследования массовой кристаллизации и изучение характера и роли концентрационных потоков дают минералогам и петрографам в руки новые способы объяснений многих процессов минералообразования и формирования пород, сопровождающих становление магмы, и могут быть широко использованы в промышленности для получения технически необходимых кристаллов.

ЛИТЕРАТУРА

1. В у л ь ф Г. В. К вопросу о скоростях роста и растворения кристаллических граней. — Варш. университетские известия. 1895—1896.
2. В у л ь ф Г. В. Кристаллы, их образование, вид и строение. М. 1917.
3. Земятченский П. А. Этюды по кристаллогенезу. IV. Расслаивание пересыщенных растворов. — Зап. Академии наук. VIII сер. По физ.-мат. отд. Т. XXXIII, № 5, 1914.