

К МЕТОДИКЕ ПОДБОРА НАИБОЛЕЕ ЭФФЕКТИВНЫХ ПРИМЕСЕЙ К РАСТВОРУ ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ ТЕХНИЧЕСКИ ЦЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ¹⁾

С. А. СТРОИТЕЛЕВ

Известно, что при выращивании технически ценных кристаллов очень часто приходится добавлять к раствору сорастворимые примеси. Последние, изменяя ход кристаллизации, способствуют улучшению качества кристаллов. Так, например, без применения специальных добавок из водного раствора не удастся вырастить крупные качественные кристаллы NaCl, KCl и др. щелочных галонидов. Монокристаллы указанных солей принято выращивать из расплава, но они даже после длительного отжига и постепенного охлаждения являются значительно более дефектными, чем кристаллы, выращенные из водных растворов при использовании специальных примесей. Без применения специальных добавок не удастся вырастить достаточно крупные качественные кристаллы сернокислых солей цинка, магния, меди, калия и др. На применении специальных добавок к расплаву основан метод получения высококачественных модифицированных металлов и сплавов (В. Д. Кузнецов, 1953).

Таким образом, специальные добавки в расплав или раствор применяются на практике с целью улучшения качества кристаллической фазы достаточно широко, но до сих пор подбор наиболее эффективных примесей является совершенно эмпирическим и поэтому исключительно трудоемким.

Наши исследования по выяснению физико-химической сущности влияния примесей на кристаллизацию солей позволяют сделать некоторые выводы по разработке методики подбора наиболее эффективной добавки, способствующей повышению качества кристаллов (1958). Эти выводы основаны на результатах многих опытов, из которых здесь мы находим нужным изложить только нижеследующие.

В опытах в качестве испытуемой была взята соль сернокислого магния ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$). Слегка пресыщенный раствор этой соли был разлит по 40 см³ в 15 одинаковых кристаллизаторов. В каждый кристаллизатор добавлялось одинаковое молекулярное количество (по 0,0025 г/мол) какой-либо из сернокислых солей Al, Cr, Co, Zn, Ni, Fe, Cu, Mn, Na, K, NH₄, хромово-калиевые, железо-аммиачные квасцы и бура. В одном из растворов было дополнительно растворено 0,0025 г/мол $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Этот раствор считался контрольным. Различия, внесенные неодинаковым числом молекул кристаллизационной воды в добавках, были выравнены пу-

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

тем ее подливки в соответствующие кристаллизаторы. Во все растворы одновременно было опущено по мелкому кристаллику эпсомита, чтобы вызвать кристаллизацию. Кристаллизаторы находились в одинаковых прочих условиях так, что растворы отличались друг от друга только качеством примесей. По истечении трех суток выросшие кристаллы мы отделили от раствора и, просушив фильтровальной бумагой, взвесили на аналитических весах. Результаты взвешивания сведены в табл. 1.

Таблица 1

Кристаллизация эпсомита ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) при участии примеси к раствору сернокислых солей разных катионов.

Ионы примесей	Ионный потенциал	Энергия гидратации в к. кал/г. ион		Вес кристаллической фазы	Разница в % к р-ру без примесей	Качество кристаллов
		Эксперимент	Вычисленная			
Al ⁺⁺⁺	5,25	1079	982	11,260	+5,600	Мелкие, мутные, игольчатые.
Cr ⁺⁺⁺	4,68	—	—	9,815	+4,155	
Cr ⁺⁺⁺	4,68	—	—	8,740	+3,080	
K ⁺	0,75	77	78			Крупные, мутные, игольчатые.
Fe ⁺⁺⁺	4,5	1023	1044	6,820	+1,160	
NH ₄ ⁺	0,64	78	79			
Co ⁺⁺	2,75	479	505	6,645	+0,985	Мутные, шестоватые
Zn ⁺⁺	2,53	472	557	6,500	+0,840	
Ni ⁺⁺	2,56	488	529	5,945	+0,285	Светлые столбчатые
Mg ⁺⁺	2,56	446	452	5,660	—	
Fe ⁺⁺	2,41	448	471	5,330	—0,330	Светлые столбчатые
Сп ⁺⁺	2,08	485	564	5,290	—0,370	
Mn ⁺⁺	2,20	433	439	5,170	—0,490	Крупные, прозрачные призматические и тетраэдрические.
Na ⁺	1,02	94	98	5,120	—0,540	
K ⁺	0,75	77	78	5,080	—0,580	Крупные, прозрачные призматические и тетраэдрические.
NH ₄ ⁺ 1)	0,64	78	79	4,910	—0,750	
Na ⁺	1,02	94	98			Крупные, прозрачные призматические и тетраэдрические.
B ₄ O ₇ ⁺⁺	—	—	—	4,280	—1,374	

Сопоставление данных табл. 1 показывает, что разные примеси неодинаково влияют на выделение соли из раствора. Все катионы, имеющие больший ионный потенциал²⁾ и большую энергию гидратации, чем таковые катиона магния, вероятно, способствуют дегидратации Mg и вытесняют $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ из раствора. К таким катионам относятся: Al⁺⁺⁺, Zn⁺⁺, Co, Cr⁺⁺⁺, Ni⁺⁺. Примеси, обладающие меньшим ионным потенциалом и меньшей энергией гидратации (NH₄⁺, K⁺, Na⁺, Mn⁺⁺), способствуют задержанию соли в растворе. Следовательно, результаты опыта позволяют говорить об изменении пересыщения и растворимости соли под

1) Величина энергии гидратации NH₄ указано по К. П. Мищенко, остальных катионов — по В. А. Михайлову и С. И. Дракину.

2) По Кортледжу ионный потенциал есть отношение валентности катиона к его радиусу.

действием сорастворимой добавки. Из табл. 1, кроме того, видно, что величина и качество кристаллов повышаются тем больше, чем большее количество $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ после кристаллизации задерживается в жидкой фазе. Поэтому повышение растворимости солей, судя по результатам кристаллизации, можно использовать как один из признаков для оценки эффективности влияния примесей на качество кристаллов. Лучшей примесью к раствору $MgSO_4$ из испытанных оказалась бура, в присутствии ее кристаллы образовались наиболее качественными и крупными.

Естественно, что для выращивания крупных высококачественных кристаллов необходимо подобрать оптимальную концентрацию примеси. С этой целью был поставлен второй опыт, который заключался в том, что в 4 отдельных порциях раствора $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ по 500 см^3 , пересыщенного 24 г соли на 100 см^3 , добавлялось количественно разная добавка буры.

При кристаллизации температура раствора, благодаря выделению тепла, не оставалась постоянной. Вначале она поднималась от начальной (23°C), затем достигнув максимума, снова понижалась до 23° . За изменением температуры и ростом кристаллов велись систематические наблюдения. Результаты опыта сведены в табл. 2.

Таблица 2

Кристаллизация $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ в присутствии разной концентрации буры в растворе

Концентрация буры в г на 100 см^3	0,000	0,250	1,100	2,000
Продолжительность периода кристаллизации при повышении температуры в мин.	23	52	210	390
Максимальная температура кристаллизации в град $^\circ \text{C}$	26,7	25,3	24,0	23,4
Общий вес кристаллов в г	122	95	48	29
Качество кристаллов	Игольчатые, мелкие	Игольчатые и шестоватые, крупные	Прозрачные, призматические, крупные	Прозрачные, тетраэдрические, мелкие

Как видно из данных табл. 2, присутствие буры в растворе на кристаллизацию сказалось весьма разносторонне. Чем выше концентрация буры в растворе, тем ниже максимальная температура кристаллизации, меньше вес кристаллической фазы и продолжительнее период повышения температуры раствора. Особенно сильно изменяется вес кристаллической фазы. По результатам опыта получилось, что 10 г буры задержали в растворе 93 г $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Наиболее крупными и хорошего качества оказались кристаллы, выросшие при концентрации 1, 100 буры на 100 см^3 .

Необходимо также подбирать оптимальное пересыщение раствора для данной температуры кристаллизации. Сама постановка поискового опыта в данном случае принципиально ничем не отличается от вышеизложенного, но с той лишь разницей, что при этом в каждую порцию растворов испытуемой соли разного пересыщения добавляется одинаковая добавка эффективной примеси. По качеству выделившихся кристаллов возможно судить о необходимом оптимальном пересыщении при

данной температуре кристаллизации и концентрации эффективной примеси. Не описывая сам опыт, мы отметим, что при концентрации буры в растворе, равной 1,100 г на 100 см³ для сохранения хорошего качества кристаллов, допустимо пересыщение раствора в 15—20 г MgSO₄ · 7H₂O на 100 см³, если температура кристаллизации находится в пределах 20—25°C. Большее пересыщение для сохранения достаточной скорости роста и хорошего качества кристаллов требует увеличения концентрации примеси.

Изложенный метод подбора эффективной примеси к раствору был опробован и применен К. М. Кевролевой (1956) при выращивании кристаллов MgSO₄ · 7H₂O, ZnSO₄ · 7H₂O, NiSO₄ · 7H₂O, CuSO₄ · 5H₂O и др. Было установлено, что эффективной примесью при выращивании кристаллов сернокислых Mg, Zn, Ni из водного раствора является бура, а при выращивании кристаллов медного купороса — глицерин.

Автором совместно с В. А. Ермолаевым установлено, что на рост кристаллов сернокислого калия благоприятно влияет примесь сернокислого цинка.

Изложенное выше позволяло ожидать, что любая примесь, влияющая на рост кристаллов, должна вызывать изменение процесса кристаллизации в целом и, в частности, изменение пересыщения и растворимости соли. Эти ожидания оправдались и на примере кристаллизации NH₄Cl, KCl. Как недавно установлено И. Я. Мелик-Гайказян, PbCl₂ и ZnCl₂ повышают растворимость KCl, а пектин—растворимость нашатыря в воде.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецов В. Д. Кристаллы и кристаллизация, Изд. техн. теорет. лит. М., 1953.
2. Кевролева К. М. Электрическая прочность и некоторые свойства кристаллогидратов. Диссертация, 1956.
3. Михайлов В. А. и Дракин И. С. Расчет энергии гидратации катионов. ЖФХ, 29, 12, 1955.
4. Мищенко К. П. Сольватация ионов в растворах электролитов, ЖФХ, 26, 12, 1952.
5. Стройтелев С. А. Исследование влияния примесей к раствору на кристаллизацию некоторых сернокислых солей. Ученые Записки Томского госуниверситета, (в печати).