

О. М. АНШЕЛЕС, В. Б. ТАТАРСКИЙ, А. А. ШТЕРИБЕРГ

**СКОРОСТНОЕ ВЫРАЩИВАНИЕ
ОДНОРОДНЫХ КРИСТАЛЛОВ
ИЗ РАСТВОРОВ**

ЛЕНИЗДАТ
1945

О. М. АНШЕЛЕС, В. Б. ТАТАРСКИЙ, А. А. ШТЕРНБЕРГ

СКОРОСТНОЕ ВЫРАЩИВАНИЕ ОДНОРОДНЫХ КРИСТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ

Кристаллизация сегнетовой соли

Под редакцией проф. О. М. АНШЕЛЕС

ЛЕНИНГРАДСКОЕ
ГАЗЕТНО-ЖУРНАЛЬНОЕ И КНИЖНОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
1945

ПРЕДИСЛОВИЕ

Искусственное получение больших однородных кристаллов из водных растворов является проблемой, вставшей перед техникой буквально в самые последние годы. До этого времени выращивание таких кристаллов велось лишь в лабораториях и имело целью получение объектов для кристаллофизических исследований.

Последние десятилетия ознаменовались вовлечением в технику материалов, ранее не употреблявшихся, и созданием новых материалов, по своим свойствам отличных от применявшихся ранее. К числу таких материалов относятся и монокристаллы разных веществ, замечательных своими кристаллофизическими свойствами. В первую очередь получили применение природные кристаллы — минералы. Затем техника стала на путь искусственного получения кристаллов тех веществ, природные кристаллы которых редки и дороги, и тех, которые вообще не встречаются среди минералов.

Проблема разработки промышленных методов выращивания кристаллов из соответствующих расплавов оказалась сравнительно простой, и ее в настоящее время можно считать решенной. Однако для очень большого числа химических соединений, не устойчивых вблизи температуры плавления, кристаллизация из расплава невозможна или сопряжена с большими экспериментальными трудностями. К таким относятся, в частности, многие соединения, имеющие в своем составе кристаллизационную воду, и двойные соли. Такие вещества приходится кристаллизовать из растворов.

Из числа веществ, получающихся из растворов, важнейшее значение для техники имеет сегнетова соль, обладающая совершенно исключительными пьезоэлектрическими свойствами. Стремление к использованию этих свойств и явилось главным стимулом к поискам производственных методов выращивания кристаллов из растворов.

Впервые скоростная кристаллизация сегнетовой соли в производственных масштабах была осуществлена в конце

20-х, начале 30-х годов фирмой Brush Development Co и некоторыми другими американскими фирмами. Применяемые ими методы известны лишь в самых общих чертах. В Советском Союзе развитие методов производственного выращивания идет без использования американского опыта.

Методы кристаллизации, разработанные для целей научного исследования, не могли быть непосредственно перенесены в промышленность, так как не удовлетворяли требованиям, предъявляемым последней в отношении простоты и надежности аппаратуры, простоты технологического процесса, возможности получения однородных кристаллов больших размеров и быстроты роста кристаллов. В этом можно убедиться, просматривая хотя бы довольно полную сводку методов кристаллизации в книге А. В. Шубникова „Как растут кристаллы“ [13].

Первый разработанный в СССР промышленный метод кристаллизации сегнетовой соли (Н. Н. Шефталъ, 1939 г.) не был еще скоростным методом. Кристалл рос при малом пересыщении раствора и достигал веса в 1 кг в течение 40 суток. На протяжении такого длительного срока трудно избежать перерывов в питании электроэнергией и разного рода мелких аварий электронагревательной и терморегулирующей аппаратуры, что ведет к отклонению от заданного температурного режима и к появлению в кристалле неоднородностей в виде мутных участков с включениями маточного раствора.

Накопившийся в кристаллографии эмпирический материал и теоретические представления о процессе роста кристаллов мало могли помочь при выработке скоростных методов выращивания. Скорее они указывали на невозможность таких методов. Так, было известно, что скорость роста зависит от степени пересыщения раствора, причем прозрачными, однородными получаются кристаллы, медленно растущие при слабом пересыщении; при большом же пересыщении кристаллы растут быстрее, но мутными. Было известно, что перемешивание раствора или вращение кристалла способствует правильному росту, но считалось, что нарушать покой раствора с растущим в нем кристаллом без риска вызвать появление добавочных центров кристаллизации можно опять-таки только при малом пересыщении.

Поиски скоростных методов могли производиться лишь при условии отхода от этих установившихся представлений. В 1938 г. одним из авторов настоящей работы (О. М.

Аншелес) были опубликованы наблюдения над ростом кристаллов гипосульфита. Среди прочих им были подмечены факты, выясняющие механизм образования включений маточного раствора в растущем кристалле. Из этих наблюдений можно было сделать вывод, что энергичное перемешивание раствора или движение кристаллов должно способствовать получению однородных кристаллов при сильном пересыщении.

По этому пути пошел А. А. Штернберг, поставивший в 1940—41 г. соответствующие опыты в лаборатории при кафедре кристаллографии Ленинградского Государственного университета и сразу же получивший для сегнетовой соли весьма положительные результаты. Разработанный им метод позволил выращивать кристаллы весом в 1 кг в течение 10—12 дней. Этот метод явился в СССР первым скоростным промышленным методом. В начале Отечественной войны, когда для нужд связи Красной Армии требовалось большое количество сегнетовых пьезоэлементов, А. А. Штернбергом, по заданию Ленсовета, было поставлено производство кристаллов сегнетовой соли в заводском масштабе в Ленинграде, в цехе, руководимом Г. Я. Волохонским.

Дальнейшая разработка методов, основанных на вращении кристалла в сильно пересыщенном растворе, велась В. Б. Татарским сначала в Ленинградском Государственном университете, а затем в Государственном Союзном производственно-экспериментальном институте НКЭП. Применяв эксцентричное вращение кристалла, этот автор добился линейной скорости роста кристалла вдоль оси c , достигающей до 1,5 — 1,7 см в сутки в каждую сторону, и соответственно пропорциональной скорости вдоль других осей. Метод Татарского дает возможность получать в кристаллизаторе в течение 8—9 дней один кристалл весом в 2 кг или два кристалла общим весом в 3 кг, причем, как будет показано ниже, есть все основания полагать, что и эта высокая скорость еще не является предельной.

Проблема скоростного выращивания больших количеств монокристаллов сегнетовой соли имеет сейчас большое значение в связи со все более и более расширяющимся ее применением в аппаратуре связи. Разработанное в институте НКЭП покрытие для сегнетовых пьезоэлементов, полностью предохраняющее их от вредного воздействия влажности, позволяет чрезвычайно расширить применение пьезоэлементов в полевой аппаратуре связи, а также обеспечивает их использование в бытовых акустических при-

борах. В связи с этим неизбежно в недалеком будущем многократное увеличение производства кристаллов сегнетовой соли.

Приобретает большое значение также вопрос стоимости кристаллов.

Поэтому методы выращивания кристаллов на кристаллоне осе эксцентричного вращения даются здесь в двух вариантах, разработанных В. Б. Татарским в институте НКЭП. Первый из этих вариантов рассчитан на выращивание кристаллов в сравнительно небольших количествах, а второй применим при крупном производстве любых масштабов.

При разработке этих методов были выведены формулы, позволяющие рассчитывать необходимый температурный режим в процессе роста кристаллов. Эти формулы применимы при любом методе выращивания и дают возможность легко находить температурный режим, соответствующий максимальной скорости роста, достижимой данным методом. Основные принципы, изложенные проф. О. М. Аншелесом, и формулы, аналогичные выведенным В. Б. Татарским для сегнетовой соли, должны дать возможность легко находить скоростные методы выращивания кристаллов любого вещества, растворимость которого увеличивается с температурой. К таким веществам относятся, например, квасцы, применяемые в оптической промышленности, и другие. Можно ожидать, что и кристаллы целого ряда других веществ найдут себе применение, поскольку мы будем располагать методами их выращивания. В основном стоящий перед наукой и техникой вопрос о скоростном выращивании крупных однородных кристаллов можно считать решенным.

Изложенная в настоящей работе методика впервые опубликована в виде краткого предварительного сообщения в Уч. Зап. ЛГУ, 88, серия естественных наук, Саратов, 1943 г., не считая ряда газетных заметок с 1941 года.

К ТЕОРИИ СКОРОСТНОГО ВЫРАЩИВАНИЯ ОДНОРОДНЫХ КРИСТАЛЛОВ

1. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СКОРОСТЬ РОСТА КРИСТАЛЛОВ

Вопрос о факторах, влияющих на скорость роста кристаллов и отдельных их граней, без рассмотрения вопроса о совершенстве кристаллов, изучался уже давно и многими исследователями. Наиболее существенной из работ, посвященных данному вопросу, мы считаем работу И. И. Андреева „Скорость роста и растворения кристаллов“ [1].¹ (Здесь же можно найти и сводку всей предшествующей литературы). Главная часть этой очень обстоятельной и весьма ценной работы посвящена описанию ряда точных опытов самого автора по вопросам о скорости роста и растворения как всего кристалла, так и отдельных его граней, а также рациональному критическому разбору других работ. Все высказанные автором более 35 лет тому назад положения остаются в силе до настоящего времени. В сравнительно небольшом числе работ, опубликованных позже, никаких принципиальных изменений и дополнений к результатам работ И. И. Андреева не имеется. Работы последующих авторов посвящены главным образом относительным скоростям роста различных граней кристаллов определенного состава и изменению этих скоростей при изменении условий кристаллизации. Результаты работы сведены автором в ряд положений, из которых для нашей работы особенно важны два первые положения. Приведем их дословно, чтобы в дальнейшем более подробно на них остановиться.

„1. Скорость роста и растворения плоскостей кристалла

Цифрой в прямых скобках обозначен порядковый номер труда в печатном, приведенном в конце книги.

подчиняется закону, который математически может быть выражен формулой:

$$\frac{d_x}{d_t} = KF(C-c),$$

где $\frac{d_x}{d_t}$ — количество вещества, выкристаллизовавшегося или растворившегося с плоскости в единицу времени, F — величина поверхности, C — концентрация пересыщенного или недосыщенного раствора, c — концентрация насыщенного раствора для данной плоскости (для кристаллографически различных плоскостей c различно, т. е. различные плоскости имеют различную растворимость), K — постоянная, независимая от характера плоскости и определяемая той или иной интенсивностью притока к плоскости питательного материала, слагающего кристалл.

2. В силу различной растворимости разных плоскостей кристалла относительная скорость роста двух каких-нибудь плоскостей изменяется с концентрацией. В растворах очень пересыщенных плоскости растут с одинаковой почти скоростью; по мере приближения к „насыщенному раствору“ одна плоскость растет все быстрее и быстрее другой; наконец, при дальнейшем разбавлении маточного раствора наступает момент, когда одна плоскость начинает растворяться, в то время как другая продолжает расти.“

Остановимся подробнее на приведенной выше формуле. Эта важная формула, выражающая теорию роста и растворения кристаллов, имеет свою историю. Впервые она была выведена Нойесом и Витнейем [20] для выражения закона растворения кристаллов. Л. Бруннер и Ст. Толлоцко [15] и Э. Бруннер [16] подтвердили экспериментальными данными правильность формулы для многих твердых тел. Нернст [19] распространил применение данной формулы на все электрохимические взаимодействия, совершающиеся быстро сравнительно с диффузией.

Из формулы видно, что скорость роста кристалла зависит от степени пересыщения раствора ($C - c$). C — в данной формуле — концентрация пересыщенного раствора и c — концентрация насыщенного раствора. Но эта концентрация не для всего кристалла, а для каждой отдельной грани (точнее — для несимметричных граней, для граней различных простых форм). Мы будем все же пока, пользуясь данной формулой, говорить о скорости роста всего кристалла. Скорость роста всего кристалла зависит, конечно, от скоро-

сти нарастания его отдельных граней. Кроме того c для различных граней, а следовательно, и $(C - c)$ мало друг от друга отличаются. Итак, с увеличением степени пересыщения раствора увеличивается скорость роста кристалла.

Другая величина, от которой зависит скорость роста кристалла, это F — величина поверхности кристалла. Чем больше поверхность соприкосновения кристалла с окружающим раствором, тем большее, конечно, число частиц откладывается из раствора на кристалл, тем быстрее, следовательно, растет последний. Таким образом, для ускорения выращивания достаточного объема кристаллической массы желательно наращивать ее на зародыш с большей поверхностью, выпиливая его, например, в виде широкой пластинки.

Третья величина, входящая в вышеприведенную формулу, — константа K . Она определяется интенсивностью притока к кристаллу питательного материала. Растворенное вещество откладывается на растущий кристалл только из той части раствора, которая непосредственно примыкает к кристаллу. Благодаря этому около растущего кристалла образуется слой менее концентрированного раствора сравнительно со всем остальным раствором. Эта область менее концентрированного раствора вокруг растущего кристалла обычно называется „двориком кристаллизации“. Концентрация раствора внутри этого „дворика“ не постоянна, тем более, что отложение слоев на грани происходит не непрерывно, не постепенно, а скачками, или, вернее, как бы волнами, как показали это наши непосредственные наблюдения [2]. В отдельные моменты раствор, непосредственно примыкающий к поверхности граней кристалла, становится не только слабее пересыщенным, но лишь насыщенным по отношению к этим граням.

После отложения каждого слоя для дальнейшего роста кристалла необходим приток к нему свежего пересыщенного раствора. Это последнее осуществляется двумя способами: либо при помощи диффузии пересыщенного раствора внутрь „дворика кристаллизации“, либо при помощи концентрационных (или конвекционных) потоков.

Очень часто возобновление пересыщенного раствора внутри „дворика кристаллизации“ происходит значительно медленнее, чем отложение новых слоев на кристалле. Возникший на грани слой покрывает ее почти мгновенно. Таким образом, между моментами отложения двух последовательных слоев проходит больший или меньший промежуток времени,

необходимый для возобновления пересыщенного раствора около кристалла. Особенно медленно приток к кристаллу питательного материала достигается при помощи диффузии. В конечном итоге часто получается так, что скорость роста кристалла определяется исключительно скоростью притока к кристаллу питательного материала, а не скоростью отложения частиц на кристалл.

Естественно явилась мысль ускорять рост кристаллов путем искусственного возобновления пересыщения около растущего кристалла, более быстрого, чем это происходит естественным путем. Достигается это непрерывным перемешиванием раствора или движением в растворе самого кристалла, в частности — его вращением. Опыты И. И. Андреева с орто-хлординитробензолом и хлорноватокислым натрием показали, что „скорость роста увеличивается пропорционально скорости вращения мешалки в степени $2/3$ “.

Перемешиванием раствора при выращивании кристаллов, или вращением в растворе самого кристалла, или вращением самого кристаллизатора (Г. Вульф [10]) пользовались и раньше, до И. И. Андреева, но делалось это с другой целью, не с целью ускорения роста кристалла. Целью перемешивания раствора и вращения кристалла было устранение вредного влияния концентрационных потоков на внешнюю форму кристаллов. Наличие концентрационных потоков препятствует равномерному питанию кристалла со всех сторон, создает искаженную внешнюю форму кристалла, не отвечающую его симметрии. Опыты с перемешиванием раствора и вращением кристаллов в растворе с целью изучения скорости их роста при этих условиях, насколько нам известно, впервые были поставлены И. И. Андреевым. Они дали, как только что указано, положительные результаты.

2. МЕХАНИЗМ РОСТА КРИСТАЛЛОВ

Таким образом, после работ И. И. Андреева вопрос о факторах, влияющих на скорость роста кристалла, и способах ускорения роста можно считать решенным. Для ускорения роста необходим сильно пересыщенный раствор, большая поверхность растущего кристалла и возможно быстрое уничтожение „дворика кристаллизации“ около кристалла, что достигается перемешиванием раствора или движением самого кристалла относительно раствора.

Но этим решается лишь часть задачи. Необходимо не только ускорить рост кристаллов, но при ускоренном росте получать однородные кристаллы, без внутренних дефектов. Последние же выражаются внешне главным образом в том, что кристалл либо получается целиком мутным, либо содержит мутные пятна и полосы вследствие включений маточного раствора. Необходимо было выяснить причины неоднородности большинства кристаллов, как природных, так и искусственных, и затем найти способы их устранения.

До настоящего времени описывались лишь наблюдения, указывающие на внешнюю связь неоднородности кристалла с расслоением раствора и с концентрационными потоками. Причина этой связи не выяснялась. Вопрос о причинах указанной неоднородности кристаллов и способе устранения этих причин до сих пор, насколько нам известно, достаточно глубоко не исследовался. Связь несовершенства кристаллов с механизмом их роста, с процессом отложения слоев на гранях кристалла в реальных условиях его роста была установлена нами [2].

Современная теория роста кристаллов (В. Коссель [18], И. Странский [22] и др.) предусматривает отложение вещества на гранях лишь молекулярными слоями. Наши непосредственные наблюдения показывают, что слои, откладывающиеся на гранях кристалла в реальных условиях его роста, достигают часто толщины в несколько сотых долей миллиметра, а иногда и больше, т. е. в несколько десятков или сотен тысяч молекулярных слоев.

Толщина откладывающихся на гранях слоев измерялась нами на кристаллах гипосульфита ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) под микроскопом при помощи окуляр-микрометра. Эта толщина не одинакова в различных случаях. Она зависит от степени пересыщения раствора, от свойств грани и от других причин. В сильно пересыщенных растворах и на быстро нарастающих гранях толщина откладывающихся слоев больше. В слабо пересыщенных растворах и на гранях, медленно нарастающих, толщина их настолько мала, что отдельные слои неотличимы под микроскопом даже при самых сильных увеличениях.

Нарастающие на грань слои не покрывают ее всю целиком сразу, в один прием. Каждый слой возникает в виде небольшого выступа — зародыша слоя — в том месте грани, где раствор оказывается наиболее пересыщенным, чаще всего у вершин или ребер кристалла. Выступы очень быстро

разрастаются по грани без изменения своей толщины, покрывая всю грань. Скорость возникновения выступов одного за другим неодинакова и на кристаллах гипосульфита измеряется секундами.

Чаще всего все новые и новые выступы возникают, прежде чем предыдущие целиком покроют всю грань. Получаются ступенчатые грани, и эти бегущие, как волны, одна за другой ступени можно непосредственно видеть, наблюдая под микроскопом рост кристаллов гипосульфита.

Ступенчатость граней („штриховатость“, „ребристость“) — явление, широко распространенное в царстве минералов и искусственных кристаллов, и, как правило, оно объясняется описанным выше послойным нарастанием их граней [3].

Боковые стенки ступенек-слоев образованы рациональными плоскостями. Они выражаются рациональными индексами. Но для этих плоскостей характерно то, что они либо совсем отсутствуют на данных кристаллах, как плоскости ограничения, либо играют в ограничении совсем второстепенную роль. Это, следовательно, плоскости, которые при данных условиях роста имеют большую поверхностную энергию, большую скорость нарастания сравнительно с гранями, определяющими облик кристалла. Таковыми, например, являются плоскости острейших ромбоэдров {0775} на ступенях грани призмы кварца месторождения Мань-Хобею (приполярного Урала), плоскости куба {100} на ступенях граней пектагон-додекаэдра {210} пирита из местечка Клаусталь (Гарц), плоскости {210}, {110}, {211} на ступенях граней кубических кристаллов пирита из Питкаранты, плоскости призмы {110} на ступенях граней дипирамиды {111} анатаза и пр. Все эти плоскости всегда образуют тупые входящие углы с теми гранями, на которых они образуют ступени (тупые углы между самими плоскостями, а не перпендикулярами к ним). Углы эти более тупые, чем угол между ступенчатой гранью и той конечной гранью кристалла, с которой она пересекается в ребре, параллельном ступенькам.

Причина образования боковых стенок ступенек плоскостями с большой поверхностной энергией, а не теми плоскостями, которые являются на кристалле наиболее развитыми, остается пока не вполне ясной. Все же наличие этих плоскостей с большой поверхностной энергией делает понятным быстрый тангенциальный рост слоев, возникающих

на грани лишь в виде узких выступов, быстрое разрастание последних по всей поверхности грани.

При наблюдении под микроскопом на боковых стенках ступенек обнаруживается иногда крайне интересная скульптура, говорящая о большой сложности процесса тангенциального разрастания слоев по грани и, следовательно, сложности механизма роста всего кристалла. Боковые стенки {0775} ступенек на гранях призмы описанных выше кристаллов кварца из Мань-Хобею оказываются также ступенчатыми. Штриховка — ступенчатость — на этих

плоскостях {0775} расположена косо относительно главной ступенчатости. Едва ли можно сомневаться в том, что эта ступенчатость второго порядка образована слоями, нарастающими на плоскость {0775}. Вероятнее всего, что эти последние слои начинают нарастать на плоскость {0775} от внешних концов ступени, т. е. от ребер пересечения граней призмы, где раствор более пересыщен, чем у середины грани. Затем они надвигаются к середине грани.

При больших увеличениях можно наблюдать на ступеньках плоскостей {0775} еще одну штриховку, также, видимо, ступенчатость, но гораздо более тонкую. Эта ступенчатость третьего порядка параллельна направлению ступенчатости первого порядка, т. е., как и та, перпендикулярна ребрам пересечения граней призмы.

Нередко боковые стенки ступенек представлены иррациональными плоскостями; ступеньки имеют даже закругленные края, что ведет к образованию на гранях подобия ряби и морщин. Это явление объясняется перекрытием друг друга встречных слоев, распространяющихся от противоположных ребер. Подобное перекрытие, тем более многократное, и должно вести к отклонению боковых стенок от рационального положения и к закруглению краев ступенек. Указанное перекрытие друг другом встречных слоев можно непосредственно наблюдать под микроскопом на кристаллах гипосульфита [2].

3. ОБРАЗОВАНИЕ ВКЛЮЧЕНИЙ МАТОЧНОГО РАСТВОРА В КРИСТАЛЛАХ

Особенно важно для нас следующее явление, связанное с послойным нарастанием граней кристалла. Очень часто оказывается, что каждый нарастающий слой не прилегает

плотно всей своей поверхностью к слою, отложившемуся до него. Нарастающие слои перекрывают в средних частях грани маточный раствор, и таким образом они оказываются в значительной части отделенными друг от друга прослойками маточного раствора. Причина этого явления, очевидно, лежит в том, что у периферических частей грани, в углах и ребрах кристалла, раствор более пересыщен, чем в средних частях граней. Это, естественно, должно иметь место, так как в углах и ребрах возобновление пересыщения должно происходить быстрее, чем в середине граней. Раствор в средней части грани оказывается еще пересыщенным, в то время как в какой-либо из ее периферических частей появляется зародыш слоя, быстро разрастающийся тангенциально по грани, перекрывая пересыщенный раствор. Плотнo, без промежутков слои примыкают друг к другу лишь в периферических частях граней, у вершин и ребер.

Таким образом, внутри кристалла оказываются прослойки маточного раствора, параллельные нарoстившим на грань слоям. Весь кристалл оказывается разбитым на секторы — пирамиды роста — соответственно количеству граней, на которые происходило наслоение вещества из раствора. Периферические части этих секторов представляются однородными (даже при рассмотрении под микроскопом), внутренние же части — неоднородные, вследствие содержания маточного раствора. После высыхания кристалла раствор в прослойках частично закристаллизовывается, но при этом остаются незаполненные пустоты в виде щелей, пор, капилляров и пр. Благодаря их наличию кристалл остается мутным, неоднородным.

Толщина нарастающих на грань слоев и прослоек маточного раствора между ними не остается постоянной. Она зависит от степени пересыщения раствора. При росте кристалла из более пересыщенного раствора, следовательно, при более быстром росте, как нарастающие слои, так и прослойки маточного раствора толще, чем при растворах менее пересыщенных. Таким образом, кристаллы, выросшие из более пересыщенного раствора, оказываются менее однородными и наоборот.

Мало того, толщина нарастающих слоев и прослоек маточного раствора между ними оказывается неодинаковой для различных граней кристалла. Пирамиды роста, отвечающие более быстро нарастающим граням, оказываются при этом менее совершенными сравнительно с пирамидами

роста, отвечающими медленно нарастающим граням. Благодаря этому кристалл часто делится на секторы (пирамиды роста), из которых одни являются более неоднородными, чем другие.

Перекрытие нарастающими слоями маточного раствора мы и считаем основной причиной внутреннего несовершенства кристаллов, их неоднородности. Несовершенства, возникающие в связи с расслоением раствора, с концентрационными токами и пр., сводятся, по нашему мнению, к тому же. При этих осложнениях в процессе роста кристаллов перекрытие слоями маточного раствора происходит не обязательно в средних частях граней, а распределение неоднородностей имеет более сложный и прихотливый характер, чем это описано выше. Но все же основной причиной внутренней неоднородности растущего кристалла во всех случаях является неоднородность в окружающем его растворе — большая пересыщенность раствора в одних участках у поверхности кристалла, меньшая пересыщенность и даже только насыщенность — в других, что и вызывает перекрытие маточного раствора нарастающими слоями. Эта неоднородность в растворе, окружающем растущий кристалл, создается самим процессом роста кристалла. Не прибегая к искусственным мерам, эта неоднородность в растворах может быть ослаблена лишь кристаллизацией в сравнительно слабо пересыщенном растворе.

При этих условиях и получались до сих пор более однородные кристаллы. Но кристаллизация в слабо пересыщенных растворах идет крайне медленно. Кроме того она требует сложной и точной аппаратуры и, в частности, особых сложных терморегуляторов. Ничтожно малые отклонения от заданного температурного режима, иначе говоря, небольшие случайные изменения в концентрации раствора ведут к порче растущего кристалла. Практически при таком способе выращивания монокристаллов сравнительно редко получают целиком однородные крупные кристаллы. Чаще они содержат большее или меньшее количество мутных пятен. Во всяком случае, если ставить перед собой задачу ускоренного выращивания крупных монокристаллов, приходится растить их в сильно пересыщенных растворах. Необходимо лишь найти способ устранения основной причины, вызывающей неоднородность таких кристаллов — перекрытие пленок пересыщенного раствора нарастающими слоями. Для этого, очевидно, необходимо

уничтожить или, по крайней мере, уменьшить разницу в концентрации раствора в различных точках у поверхности кристалла. Но при кристаллизации в сильно пересыщенных растворах неодинаковая концентрация раствора у его поверхности должна сказаться особенно резко. Особенно резко в этом случае сказывается различная скорость притока пересыщенного раствора к различным точкам кристалла. Чаще всего это вызывается самой формой кристалла с выступающими углами и ребрами. Различная концентрация раствора у различных участков поверхности растущего кристалла неизбежна при наличии вообще вокруг кристалла области с пониженной концентрацией („дворика кристаллизации“).

Таким образом, один из выводов, который мы сделаем отсюда: основная причина неоднородности кристаллов та же, что и одна из причин замедленного его роста. Мы указывали ее выше, при рассмотрении константы K в формуле И. И. Андреева. Это именно наличие вокруг растущего кристалла „дворика кристаллизации“ с пониженной концентрацией.

Другой весьма важный вывод, который теперь уже сам собой напрашивается, следующий. Для получения однородных кристаллов необходимо искусственное ускорение притока пересыщенного раствора к растущему кристаллу. Не полагаясь на естественный приток при помощи диффузии или концентрационных потоков, необходимо возможно быстрее ликвидировать „дворик кристаллизации“ по мере его возникновения. Необходимо, следовательно, как раз то же самое, что и для ускорения роста кристалла. Способ ликвидации „дворика кристаллизации“ уже рассматривался выше. Это именно энергичное перемешивание раствора или с помощью мешалок или движением в растворе самого кристалла.

Этот вывод при изучении скорости роста кристаллов не был сделан. Опыты выращивания кристаллов при перемешивании раствора или при вращении кристалла производились со специальною целью изучения скорости роста кристаллов и отдельных граней. Выращивание крупных кристаллов при этом не имелось в виду, и благоприятное влияние перемешивания раствора на однородность кристаллов замечено не было. Незнание механизма роста кристаллов в реальных условиях и главного источника несовершенства кристаллов служило препятствием к тому, чтобы внимание было направлено на эту сторону дела. Известно лишь

было, что муть появляется в кристалле вследствие „захватывания“ растущим кристаллом маточного раствора. Но не было известно, что это „захватывание“ заключается в перекрытии нарастающими слоями пленок пересыщенного раствора, который на отдельных участках грани не успевает заменяться пересыщенным раствором без искусственного удаления этих пленок. Считалось, что при быстром росте кристаллов в сильно пересыщенных растворах неизбежно должны получаться неоднородные кристаллы. Так, например, в монографии А. В. Шубникова „Как растут кристаллы“ [13] указываются методы получения „идеальной формы“, т. е. кристаллов с наиболее правильной внешней формой, в которых симметричные грани были бы равны друг другу (стр. 96—98). Указывается метод перемешивания раствора, вращение кристалла и др. При этом автор пишет: „На практике кристаллы идеальной формы могут быть выращены только из сильно пересыщенных растворов...“. „С другой стороны, как мы знаем, при сильном пересыщении кристалл вырастает менее однородным, так как он захватывает в этих условиях внутрь себя некоторое количество маточного раствора. Таким образом, описанными методами не представляется возможным получить кристалл, который одновременно был бы достаточно однородным и достаточно правильным по внешней форме. Можно думать, что оба требования будут удовлетворены, если кристалл выращивать из слабо пересыщенного раствора при очень сильном перемешивании“. Впрочем, вскоре после этого (в 1938 г.) П. С. Вадило [8] на основании наблюдений над ростом сегнетовой соли и квасцов, делает вывод, что „абсолютная величина концентрации раствора и движение в нем не влияют на внутреннюю, а также внешнюю однородность растущего в нем кристалла“ и что „неоднородности являются следствием различия степени концентрации раствора на различных участках одной и той же грани кристалла“.¹

Изложенные нами выше представления о механизме роста кристаллов и причине их неоднородности дали возможность

¹ Больше того, ссылаясь на одну из предыдущих своих работ [9], П. С. Вадило пишет, что „путем вращения кристалла в растворе удалось в два раза увеличить скорость роста его при неизменной (вполне совершенной) внутренней однородности кристалла“. Но в работе, на которую автор ссылается, описывается метод выращивания кристаллов сегнетовой соли при неподвижном кристалле (и без перемешивания раствора). Нет описания выращивания кристаллов при вращении и в других работах автора.

смело пойти по пути выращивания кристаллов из сильно пересыщенных растворов при энергичном движении кристалла в растворе или энергичном перемешивании последнего. У нас в Союзе впервые на этот путь встал А. А. Штернберг, поставивший ряд систематических опытов по кристаллизации в указанных условиях с целью разработки методики скоростного выращивания крупных однородных монокристаллов. Метод, предложенный А. А. Штернбергом и усовершенствованный В. Б. Татарским, как увидим из следующих глав, дает рекордные результаты.

При выращивании в сильно пересыщенном растворе кристаллов, находящихся в движении относительно раствора, нарастание граней происходит слоями так же, как и при неподвижных кристаллах. Это ясно видно по резко выраженной ступенчатости вертикальных граней (параллельных оси *c*) кристаллов сегнетовой соли. Ступени спускаются от тех ребер кристалла, которые при его движении находятся в более благоприятных условиях в отношении омывания их свежим раствором. Здесь, очевидно, и образуются те выступы — зародыши слоев, которые, тангенциально разрастаясь, создают слои, покрывающие грань.

Иногда наблюдается некоторая вогнутость поверхности вертикальных граней в связи с наличием ступенек, спускающихся от двух противоположных вертикальных ребер, ограничивающих грань. При достаточно быстром движении кристалла перекрытия маточного раствора нарастающими слоями не происходит. Очевидно, при этом пересыщенный раствор оказывается снятым с поверхности грани, прежде чем новые слои успевают покрыть последнюю.

Каждой определенной скорости движения кристалла относительно раствора отвечает определенный верхний предел степени пересыщения последнего. При повышении степени пересыщения выше этого предела на гранях немедленно появляются мутные пятна перекрытого маточного раствора. Пятна прежде всего появляются на тех гранях, которые хуже других омываются свежим раствором, в связи с определенным движением кристалла относительно раствора.

При одинаковом положении граней различных форм относительно притока питательного вещества может получить значение различная скорость нарастания граней. Так, кристаллизация в сильно пересыщенном растворе с вращением алюмокалиевых квасцов дает кристаллы в форме кубо-октаэдров, причем пятна перекрытого маточного раствора полу-

чаются исключительно на грани куба. Как известно, скорость нарастания граней куба значительно больше скорости нарастания граней октаэдра.

Опыты с квасцами нами не закончены. Необходимо, очевидно, чтобы избежать появления пятен на гранях куба, либо увеличить скорость движения кристалла, либо уменьшить концентрацию раствора. Большое значение будет иметь в этих случаях кристаллоносец двойного (планетарного) вращения, предложенный В. Б. Татарским.

Кристаллизацию выгодно, конечно, вести у верхнего предела пересыщения, так как при этом достигается бóльшая скорость роста. По мере роста кристалла, т. е. по мере отложения растворенного вещества из раствора на кристалл, степень пересыщения раствора понижается. Восстанавливается степень пересыщения снижением температуры раствора. Снижение температуры необходимо вести осторожно, чтобы на кристалле не появлялось указанных выше мутных пятен. Они делают кристалл, по крайней мере частично, непригодным для технических целей. При появлении следов этих нежелательных пятен необходимо немедленно прекратить понижение температуры или даже несколько повысить ее.

Имеются другие признаки, кроме появления пятен, по которым можно судить о близости верхнего предела пересыщения раствора, выше которого при данной скорости движения кристалл начинает портиться. В. Б. Татарский указал на признаки, появляющиеся на границе соприкосновения нарастающего кристалла и стержня, на котором держится кристалл и который постепенно этим кристаллом обрастает.

Вообще, когда растущий кристалл приходит в соприкосновение с поверхностью какого-либо другого тела, расположенной иррационально относительно граней кристалла, особенно с кривой поверхностью, эта последняя часто не сплошь покрывается растущим кристаллом. Поверхность кристалла оказывается в контакте шероховатой даже в том случае, если она примыкает к совершенно гладкой поверхности другого тела. При ближайшем рассмотрении причиной шероховатости оказывается мелкая ступенчатость данной поверхности кристалла. Ступеньки эти ограничены рациональными плоскостями, часть которых обычно имеет более сложные индексы сравнительно с другими гранями кристалла. При кристаллизации из более пересыщенных растворов получается ступенчатость бо-

лее грубая, поверхность кристалла более шероховатая; при слабо пересыщенных растворах поверхность более гладкая. Вот эта-то шероховатость и выделяется в виде светлой каймы на поверхности той части стержня, которая обрастает кристаллом. Если пересыщение раствора приближается к тому пределу, при котором на кристалле могут уже появиться мутные пятна, эта светлая кайма выделяется особенно резко. Кроме того, при эксцентричном вращении кристалла наблюдается еще следующее явление у вертикального колена кристаллизатора, обрастаемого кристаллом. При предельном пересыщении от описанной светлой каймы со стороны, обратной направлению движения, начинают отходить внутрь кристалла узкие выклинивающиеся заливчики („бородки“) перекрытого маточного раствора. Появление этих заливчиков объясняется условиями, наименее благоприятными в этих местах для смены истощенного раствора свежим пересыщенным раствором. Указанные признаки говорят о необходимости прекратить на некоторое время снижение температуры раствора или даже несколько повысить ее.

Как известно, внутренние несовершенства кристаллов связаны не только со включениями в них маточного раствора, хотя последние и играют первенствующую роль. Однородность кристаллов нарушают, конечно, и включения посторонних веществ, попадающие в них из раствора, если эти вещества находятся в растворе в виде растворенных примесей или в виде мути во взвешенном состоянии. В том и другом случае они попадают в кристалл совместно с маточным раствором и заключены главным образом в прослойках последнего, в средних частях пирамид роста. (О необходимости скопления примесей в средних частях граней при росте кристалла и перекрытии этих скоплений нарастающими слоями см. Саратовкин [12].) Выращивание кристаллов при движении препятствует указанному перекрытию примесей нарастающими на грань слоями, делает минимальными включения в кристалл посторонних примесей. Так, нами неоднократно получались прекрасные кристаллы, без каких-либо внешних признаков посторонних включений из растворов, почти непрозрачных от взвешенной мути.

Кроме неоднородности, создаваемой включениями маточного раствора и посторонних примесей, в кристаллах, выращенных обычным путем, имеют место неоднородности другого характера. Это именно непараллельность в распо-

ложении отдельных частей и особенно — непараллельность друг другу откладывающихся на гранях слоев (см. О. М. Аншелес [4], [5], [7]). Особенно резко эта непараллельность сказывается при кристаллизации в сильно пересыщенных растворах. Вызванное этой непараллельностью отклонение граней от своего идеального положения достигает иногда десятков минут, редко — одного градуса, еще реже — нескольких градусов. Этот род внутренних несовершенств кристаллов связан часто с посторонними включениями в кристалле и возможно также с включениями маточного раствора. Часто ближайшие их причины остаются до сих пор неясными. Имеют ли место подобные неоднородности в кристаллах, выращенных разработанными нами скоростными методами, — пока не выяснено. Во всяком случае на этих кристаллах указанные отклонения не были замечены и не обнаружили себя при техническом использовании. Не влияет на технические свойства кристаллов сегнетовой соли и описываемая А. В. Шубниковым [13] „целая серия мутных нитей и плоскостей“, которые появляются внутри кристаллов через несколько дней после того, как они вынуты из раствора. Нам представляется наиболее вероятным объяснение этого „загадочного“ явления, предлагаемое В. Б. Татарским. Мы склонны считать, что источником этого явления служит некоторое отклонение частиц от полной параллельности. Неполная параллельность связана с более рыхлым сложением и уменьшенной плотностью. С течением времени взаимодействие частиц приводит к частичному изменению их ориентировки, к более упорядоченному строению и уплотнению вещества („усадке“). Результатом уплотнения и является появление пустот в виде упомянутых выше систем нитей и плоскостей. Изменение ориентировки молекул требует известного времени, чем и объясняется, по нашему мнению, то, что это явление становится заметным лишь через определенный промежуток времени после окончания кристаллизации.

4. ВОЗНИКНОВЕНИЕ ПАЗАРИТИЧЕСКИХ ЦЕНТРОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

При выращивании крупных монокристаллов приходится вести борьбу с появлением в растворе так называемых паразитических кристаллов, т. е. других кристаллов того же вещества, появляющихся часто в большом количестве в рас-

творе. Ввиду того что часть избытка вещества в пересыщенном растворе, иногда большая его часть, идет в этом случае на питание паразитических кристаллов, рост основного кристалла сильно замедляется. Паразитические кристаллы могут возникнуть из зародышей, невидимых невооруженным глазом и находившихся в кристаллизаторе до начала опыта или внесенных извне. Но в пересыщенном растворе, особенно в сильно пересыщенном, возможно самопроизвольное возникновение паразитических зародышей. Как показывает ряд наблюдений (О. М. Аншелес [6]), особенно благоприятные условия для зарождения субмикроскопических зародышей создаются в непосредственной близости от растущего кристалла, по видимому у границы „дворика кристаллизации“ с окружающим раствором. (Теоретическое объяснение этого явления можно найти в работе П. В. Грушвицкого [11].) Пока эти частицы находятся вблизи растущего кристалла, они принимают участие в построении откладывающихся на кристалле слоев. Но они могут оказаться удаленными от кристалла и тогда они начинают расти самостоятельно и являются зародышами паразитических кристаллов.

Кристаллические зародыши, возникшие около растущего кристалла, могут быть удалены от него струями раствора, движущегося относительно кристалла. Таким образом, казалось бы, что движение кристалла относительно раствора или перемешивание раствора является недопустимым, так как то и другое может вызвать появление паразитических кристаллов. Однако наши опыты показали, что плавное движение кристаллов в пересыщенном растворе, даже такое, как вращение со скоростью 120 об/мин, не вызывает появления паразитов, если не перейден определенный предел пересыщения. Они возникают лишь при движениях, сопровождаемых толчками, биениями и пр.

Глава II

СКОРОСТНОЕ ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ПО МЕТОДУ А. А. ШТЕРНБЕРГА

Здесь описываются методика и аппаратура, применявшиеся А. А. Штернбергом в 1940—41 гг. Опыты Штернберга явились первым подтверждением правильности принципиальных предпосылок О. М. Аншелеса и основой для изложенного в главе III метода, разработанного В. Б. Татарским.

5. АППАРАТУРА

Термостатом во всех опытах служил цилиндрический стеклянный сосуд, заполненный водой. Источником тепла являлась электронагревательная спираль, помещенная в кольцеобразную стеклянную трубку, лежащую на дне сосуда. Во избежание попадания в эту трубку воды, ее концы загнуты кверху и выведены над бортом сосуда. Терморегулятор, служащий для поддержания температуры на нужном уровне, помещался непосредственно на нагревателе. Такое расположение терморегулятора сокращает периоды нагревания и уменьшает амплитуду колебаний температуры воды термостата. Термометр располагался между загнутыми вверх концами стеклянной трубки, заключающей электронагревательную спираль. В этом месте он защищен от воздействия конвекционных токов, поднимающихся от нагревателя, когда последний включен и показывает среднюю температуру сосуда. Колебания температуры термостата не превышали $\pm 0,1^\circ$ около заданной точки. В находящемся внутри термостата кристаллизаторе амплитуда колебаний температуры была еще меньше. Принимая во внимание, что выращивание кристаллов производилось в растворе, переохлажденном на $1-3^\circ$, достигнутую степень постоянства температуры надо считать вполне достаточной.

Подвижный контакт терморегулятора — тонкий стальной стержень — замыкал ток низкого напряжения, приводящий

в действие электромагнитное реле, которое периодически включало и выключало нагреватель. Желаемое изменение температуры достигалось перемещением подвижного контакта на новый уровень. Перемещение контакта производилось либо от руки через определенные промежутки времени, либо автоматически, непрерывно, по заранее рассчитанному графику снижения температуры при помощи особого приспособления.

Приспособление для автоматического снижения температуры было выполнено следующим образом. На ось часового механизма, дающего два оборота в сутки, насажен конус с шероховатой поверхностью, выточенный из плотного дерева. На этот конус намотана нить. Предварительно на эту нить тушью наносятся точки, на расстоянии одна от другой, соответствующем суточному спаду температуры в градусах, умноженному на постоянную терморегулятора. Последняя равна 8—12 мм на 1° в различных приборах. Нить наматывается на конце таким образом, чтобы все точки суточного спада были расположены на одной образующей конуса через один виток (соответственно двум оборотам конуса в сутки). К свободному концу нити подвешивается подвижной контакт терморегулятора, установленный на нужную высоту. С течением времени, по мере вращения конуса, нить разматывается и подвижной контакт опускается, производя соответствующее снижение температуры. Это весьма простое приспособление позволяет задавать сколь угодно продолжительный спад температуры в пределах от 0,2 до 7° в сутки.

Опыты кристаллизации производились в трех вариантах:

1. Перемешивание раствора над растущим на дне кристаллом.

2. Перемешивание раствора посредством вращения самого кристалла.

3. Вращение кристалла при одновременном вращении кристаллизатора (кристаллизатор двойного вращения).

В первом и втором вариантах кристаллизатором служил цилиндрический стеклянный сосуд емкостью 4 л, установленный в термостате на эбонитовой подставке. Для первого варианта (выращивание кристалла на дне сосуда) на дне кристаллизатора было высверлено углубление диаметром 12—15 мм и такой же глубины. В углубление вставлялась корковая пробка с отверстием в середине, в которой и помещался кристаллический зародыш, выточенный

в виде столбика по оси *c*. Кристаллизатор покрывался массивным пришлифованным стеклянным диском с отверстием в центре. В отверстие на резиновой прокладке вставлялся латунный патрон, являющийся направляющим подшипником оси мешалки. Мешалкой служил двух- или четырехлопастный пропеллер диаметром 60—100 мм. Последнему сообщалось вращение со скоростью 120—150 об/мин. посредством нитяной передачи на шкив от синхронного вентиляторного электромотора. При вращении мешалки жидкость интенсивно устремляется вниз, сильно омывая при этом верхнюю грань *c* растущего кристалла, и поднимается вверх, совершая винтовое движение вдоль стенок сосуда.

Для второго варианта (вращение самого кристалла) мешалку снимают и на вертикальную ось, как ее продолжение, насаживают стеклянную трубку диаметром 6—7 мм в резиновом чехле, посредством которого она и скрепляется с осью. На нижнем конце резина загибается внутрь стеклянной трубки, и в нее вставляют на трении кристаллический зародыш, вырезанный в виде столбика, удлиненного по оси *c*. Вертикальная ось посредством короткого гибкого вала соединяется с осью мотора Уоррена, дающего 60 об/мин.

Как показывает наблюдение за мелкими пылинками, взвешенными в растворе, в последнем, вследствие вращения кристалла, возникают разнообразные движения. Главнейшие из них следующие:

1. Вращение (раскручивание) раствора. Объем и скорость захваченной этим движением жидкости возрастают по мере увеличения кристалла. Однако скорость вращения раствора меньше, чем кристалла, что, вероятно, объясняется тормозящим действием стенок и дна кристаллизатора.

2. Восходящий ток жидкости в центре кристаллизатора, омывающий кристалл снизу вверх, и, естественно, нисходящее движение жидкости вдоль стенок кристаллизатора. Легко видеть, что совокупность этих движений создает для нижней и боковых граней кристалла лучшие условия омывания, чем для верхней. Около последней, во-первых, слабее, чем у боковых граней, сказывается тормозящее действие стенок кристаллизатора, а во-вторых, восходящий ток раствора, проходя вдоль боковых граней, истощается и не может обеспечить необходимое питание всей поверхности верхней грани. Последнее обстоятельство имеет особенно важное значение для больших кристаллов,

у которых при быстром росте на верхней грани появляются дефекты, вынуждающие снижать скорость роста. Для того чтобы улучшить омывание верхней грани кристалла, к крышке кристаллизатора специальной замазкой (смесь воска, канифоли и мела) приклеивают стеклянную перегородку, входящую в раствор на 10—15 мм и препятствующую раскручиванию его в верхней части.

Кроме описанных двух вариантов кристаллизатора, был сконструирован и опробован кристаллизатор № 3, в котором кристалл, медленно вращаясь вместе с кристаллизатором, интенсивно омывался косо направленной струей раствора. Предполагалось, что такой кристаллизатор может иметь преимущество перед описанными выше, так как в нем средняя и краевые части грани *c* оmyваются одинаково интенсивно. Указанное движение кристалла и раствора достигалось следующим образом. Кристаллизатором служил толстостенный шарообразный стеклянный сосуд с широким горлом, емкостью 4 л. Ко дну сосуда приклеивали корковую пробку со вставленным в нее зародышем. В кристаллизатор наливали такое количество раствора, чтобы он плавал в термостате, погрузившись до горла. Горло сосуда закрывали толстой корковой пробкой, в которую плотно вставлена латунная трубка. Сквозь последнюю свободно, но без зазора, пропущена стеклянная трубка. Эта трубка служит осью вращения кристаллизатора. Верхняя часть ее плотно зажата в штатив; нижняя, находящаяся внутри кристаллизатора, несколько изогнута. Сквозь стеклянную трубку проходит гибкий вал пропеллера, расположенного косо относительно кристалла. Пропеллеру сообщается вращение со скоростью 300—600 об/мин. Струя раствора от пропеллера устремляется наискось сверху на кристалл и дальше движется вдоль стенок сосуда, сообщая ему вследствие трения медленное вращение.

6. РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

Экспериментальная работа с кристаллизаторами трех описанных типов дала следующие результаты.

В кристаллизаторе № 1 (с мешалкой; кристалл неподвижен) предельная скорость роста по оси *c* составляет 8—10 мм в сутки. Для достижения этой скорости необходимо переохлаждение раствора на 2,0—2,5° ниже температуры насыщения. При большей скорости роста — большем переохлаждении раствора — на гранях вертикального пояса от

недостаточного омывания их раствором появляются вертикальные мутные полосы. Это явление усиливается по мере роста кристалла вследствие увеличения глубины и сокращения ширины пространства между кристаллом и стенками сосуда. Поэтому, по мере увеличения кристалла, скорость роста приходится сокращать.

При вращении кристалла в растворе (кристаллизатор № 2) предельная скорость роста по вертикальной оси составляет 5—7 мм в сутки в одну сторону. Переохлаждение раствора для этого не должно превышать 1,5—2,0°. В этом методе кристалл растет по вертикальной оси в обе стороны, и суммарная скорость роста по этому направлению оказывается 10—14 мм в сутки. Грани вертикального пояса в этом методе находятся в лучших условиях омывания, чем в предыдущем. Вероятно этим объясняется то обстоятельство, что скорость их роста, несмотря на меньшее пересыщение, остается примерно той же, и облик кристаллов оказывается таким же, как у выращенных первым методом (линейные размеры $a \approx c$; $b \approx 1,5 c$).

В третьем методе (двойного вращения) мути на гранях кристалла не наблюдалось, сколь сильно ни переохлаждался раствор. Однако практически при этом методе не удалось вести кристаллизацию при переохлаждении большем, чем 2—3° ниже температуры насыщения. Вследствие быстрого вращения пропеллера и интенсивного омывания кристалла при переохлаждении большем, чем указанное, в растворе возникает масса центров кристаллизации, что заставляет немедленно прекратить опыт. Интенсивное омывание кристалла со всех сторон обеспечивает рост кристалла со скоростью порядка 10—15 мм в сутки. Однако данный кристаллизатор оказался мало удобным на практике вследствие конструктивных недостатков и малоэффективного использования объема кристаллизатора.

Сравнивая между собой первые и второй варианты, отметим следующее. Начальная скорость роста в обоих методах одинакова. Однако, как указывалось выше, в первом методе она должна быть значительно сокращена, когда кристалл достигнет веса около 600—700 г. Неудобством кристаллизатора № 1 является также и то, что зародыш в нем монтируется на дне. Поэтому раствор в кристаллизатор приходится наливать довольно слабо перегретым, во избежание значительного или даже полного растворения зародыша. Зарядка и сборка кристаллизатора при слабом перегреве

раствора не всегда могут предохранить от возникновения паразитических кристаллов; между тем в данном методе кристаллы-паразиты совершенно недопустимы, так как они, ложась на периферии дна сосуда, оказываются в лучшем положении относительно омывания раствором, чем основной кристалл.

Кристаллизатор № 2 лишен этих недостатков. Раствор может быть налит в него значительно перегретым, и лишь по достижении нужной температуры, на 4—5° выше температуры насыщения, в него вводится зародыш через небольшое отверстие в крышке. В первые 3—4 дня роста, когда размер кристалла невелик, он не перемешивает весь раствор, и паразиты, если они и появляются, спокойно оседают на дно кристаллизатора, где медленно развиваются в неподвижной среде. Когда же подросший кристалл начинает размешивать весь раствор, паразиты оказываются настолько прочно приросшими ко дну, что не увлекаются струями раствора.

7. ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ

Указанные преимущества кристаллизатора с вращающимся в растворе кристаллом дали основание остановиться на этом способе выращивания при организации в августе 1941 г. специального цеха, по заданию Сектора обороны Ленинградского городского Совета депутатов трудящихся, производительностью 100—150 кг монокристаллов сегнетовой соли в месяц. Для выполнения этого задания, учитывая возможные неполадки, было изготовлено свыше 100 кристаллизаторов. Кристаллизаторы были объединены в группы по 14 штук, помещавшихся в один общий термостат. Термостатами служили специально изготовленные ванны из толстого зеркального стекла, длиной 105 см, шириной 60 см и высотой 30 см. Всего было изготовлено 4 стеклянных и 4 латунных ванны. Последние, хотя и имели стеклянные окна для наблюдения за кристаллами во время их роста, но не давали возможности осматривать все кристаллы и оказались значительно менее удобными. Нагревание ванн и регулирование температуры производилось так же, как и в индивидуальных термостатах, описанных выше. Вращение кристаллов во всех ваннах осуществлялось посредством нитяных шкивов от общего вала, непрерывно вращавшегося в течение всего периода работы. Трехступенчатые шкивы,

насаженные на вал, давали возможность изменять скорость вращения кристаллов от 40 до 100 об/мин. От этого же вала приводились в движение мешалки, служащие для выравнивания температуры воды в ваннах. Во избежание смещения крышек кристаллизаторов односторонним натяжением шкивов, крышки были вырезаны из стекла в форме правильных шестиугольников. Положенные на кристаллизаторы, они без промежутков примыкали друг к другу. На время выращивания кристаллов крышки соединялись между собой и с бортами ванны замазкой из канифоли с воском.

Работа протекала по заранее намеченному графику таким образом, что ежедневно одна из ванн разряжалась и вновь устанавливалась на рост кристалла.

Выращивание партии кристаллов в каждой ванне распадается на следующие операции:

- 1) подготовка раствора;
- 2) подготовка зародышей;
- 3) подготовка ванны и кристаллизаторов;
- 4) зарядка ванны;
- 5) определение концентрации раствора;
- 6) пуск кристаллизаторов;
- 7) расчет спада температуры;
- 8) наблюдение за ростом кристаллов;
- 9) съем кристаллов.

Чтобы одновременно заполнить 14 кристаллизаторов, объемом 3 л каждый, приходилось заготавливать 45 л раствора. Во избежание разницы в концентрациях растворов в разных кристаллизаторах, готовый отфильтрованный раствор сливается в один сосуд и тщательно перемешивается. Раствор, перегретый до 60—70°, разливается посредством сифона в кристаллизаторы, установленные в термостате. Кристаллизаторы сразу же накрывают стеклянными крышками во избежание испарения воды и изменения концентрации раствора. Одновременно с разливкой по кристаллизаторам часть того же раствора наливают в прямоугольный стеклянный сосуд для определения температуры насыщения.

Обычно для целей кристаллизации определяют концентрацию раствора, причем для этого пользуются косвенными методами, например измерением удельного веса или показателя преломления раствора. Измерив показатель преломления или удельный вес раствора, находят по соответствующим таблицам концентрацию раствора, а затем по графику или

таблице растворимости смотрят, при какой температуре раствор данной концентрации является насыщенным. Очевидно, что такое определение принципиально не может претендовать на большую точность, так как концентрации растворов, соответствующие тому или иному удельному весу или показателю преломления, обычно известны с весьма относительной точностью. Неточно известна также и температура, при которой раствор данной концентрации является насыщенным. Поэтому мы в своей работе встали на путь непосредственного нахождения температуры насыщения раствора, как величины, точное определение которой наиболее необходимо для целей выращивания кристаллов.

Для нахождения температуры насыщения мы использовали явление концентрационных потоков. Последние в пересыщенном растворе поднимаются от кристалла вверх, в ненасыщенном — опускаются, а в насыщенном — исчезают (соответствующая методика определения подробно описана ниже на стр 51—53). Наблюдение над концентрационными потоками позволяет определить температуру насыщения раствора с точностью до $0,1^\circ$.

При работе в цехе кристаллизации, вследствие недостатка сырья, приходилось пользоваться растворами постоянного химического состава, загрязненными посторонними примесями. По отношению к таким растворам пользоваться косвенными методами определения концентрации вообще невозможно, и метод непосредственного определения температуры насыщения является единственно приемлемым.

После того как разогретый раствор, разлитый по кристаллизаторам, примет температуру на $4-5^\circ$ выше температуры насыщения, в кристаллизаторы могут быть опущены зародыши. Зародышами, как описано выше, служат выточенные по оси *c* кристаллические столбики, вставленные в гнездо на нижнем конце кристаллоносца. Оказалось рациональным зародыш, вставленный в кристаллоносец, до погружения в скоростной кристаллизатор, предварительно наращивать в неподвижной среде, доводя его размер по оси *c* до $8-10$ мм. Это позволяет отобрать хорошо регенерировавшие нетрещиноватые зародыши и сокращает время выращивания кристаллов в ванне.

Подготовленные зародыши быстро ополаскиваются теплой водой и вводятся в кристаллизаторы через отверстия в крышках. Во избежание растрескивания от погружения в раствор, имеющий температуру $42-45^\circ$, зародыши неко-

торое время выдерживаются в воздушном пространстве под крышкой кристаллизатора и опускаются в раствор лишь после того, как примут соответствующую температуру.

В кристаллизаторах в течение первых одного-двух часов кристаллы испытывают растворение и округляются, а затем, когда раствор охладится ниже температуры насыщения, начинают регенерировать. Как только прекратится растворение (что видно по исчезновению концентрационного потока, идущего вниз от кристалла), кристаллы приводятся во вращение. Во время регенерации кристаллов в ванне должна поддерживаться температура на $0,3-0,5^{\circ}$ ниже точки насыщения. Часов через 12 после начала роста кристаллы полностью покрываются гранями не слишком сложных символов, т. е. принимают форму, близкую к обычной. После этого температура снижается еще на $1,4-1,6^{\circ}$. В дальнейшем снижение температуры ведется согласно расчету с поправками, обусловливаемыми поведением кристаллов в процессе роста.

СКОРОСТНОЕ ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ МЕТОДОМ ЭКСЦЕНТРИЧНОГО ВРАЩЕНИЯ (В. Б. Татарского)

8. ОСОБЕННОСТИ МЕТОДА ЭКСЦЕНТРИЧНОГО ВРАЩЕНИЯ

Дальнейшее развитие методики скоростного выращивания кристаллов велось В. Б. Татарским. Первые опыты были проведены в Ленинградском Государственном университете, а затем работа была перенесена в Институт НКЭП. Отправными пунктами работы являлись изложенные в предыдущих главах представления о механизме роста кристаллов и образования в них неоднородностей, вытекавшие из наблюдений проф. О. М. Аншелеса, и результаты работы А. А. Штернберга.

Многочисленные эксперименты показали, что для метода последнего являются предельными скорости роста, указанные в разделе 6. Увеличение числа оборотов кристалла до 100—120 в минуту несколько ускоряет его рост, но делает состояние раствора весьма неустойчивым, приводя часто к появлению многочисленных центров кристаллизации. Для предотвращения этого приходится снижать степень пересыщения раствора, что сильно замедляет рост. Если, наоборот, не увеличивать скорости вращения, а повышать в небольших пределах степень пересыщения раствора, то скорость роста кристалла увеличивается, но при этом горизонтальная грань $\{001\}$ растет мутной, с включениями маточного раствора. При дальнейшем увеличении пересыщения аналогичные дефекты появляются и на вертикальных гранях.

В работе по ускорению роста мы опирались на следующие положения:

1. Скорость роста кристалла тем больше, чем выше степень пересыщения раствора.

2. Движение кристалла относительно раствора позволяет получать однородные кристаллы при более высоких пересыщениях, чем статические методы.

3. Повышение пересыщения сверх допускаемого методом Штернберга вызывает муть в первую очередь на гранях {001}.

На последнем обстоятельстве следует несколько остановиться. Грани {001} при вращении кристалла вокруг его вертикальной оси не имеют поступательного движения и особенно у больших кристаллов находятся в худших условиях омывания раствором, чем остальные грани. Если ось c не совпадает с осью вращения кристалла, а расположена наклонно или горизонтально, результаты получаются хуже, чем при вертикальном положении этой оси. Грани {001} растут с мутью в таких условиях, в каких при вертикальном положении оси c они получаются чистыми.

Форма {001} занимает особое положение среди форм, нормально присутствующих на кристаллах сегнетовой соли. Скорость ее нарастания больше, чем других форм, ограничивающих кристалл при больших пересыщениях (форм вертикального пояса; косые грани отсутствуют). Грани {001}, пересекаясь лишь с вертикальными гранями, по мере роста кристалла не зарастают, а увеличивают свою поверхность за счет нарастания вертикальных граней, несмотря на большую сравнительно с последними скорость нарастания. Часто площадь каждой грани {001} больше, чем любой другой грани. Высокая поверхностная энергия этих граней служит причиной образования структуры песочных часов в кристаллах, выращенных в статических условиях при сильном пересыщении. При наличии в растворе хотя бы ничтожных следов красителей, способных адсорбироваться кристаллами, они также сосредоточиваются в пирамидах роста граней {001}, даже при отсутствии мути и включений маточного раствора.

Из всего сказанного следует, что для получения однородных кристаллов грани {001} должны быть поставлены в особенно хорошие условия омывания.

Чтобы улучшить омывание граней {001} без ущерба для остальных граней кристалла, мы придали кристаллу вращение вокруг оси, не проходящей через его центр (эксцентричное вращение). В ряде опытов было испытано несколько вариантов конструкции кристаллоносца и ориентировки кристаллического зародыша. В результате наиболее целесо-

образными оказались ориентировка зародыша осью *c* вверх (параллельно оси вращения) и кристаллоносец простейшей конструкции, изображенной на рис. 1. На нижнем конце кристаллоносца имеется углубление, в которое монтируется зародыш. Двойной кристаллоносец, изображенный на рис. 6 б. служит для одновременного получения в одном кристаллизаторе двух кристаллов.

Действительность оправдала ожидания. Оказалось, что эксцентричное вращение позволяет получать бездефектные кристаллы при пересыщении (переохлаждении раствора) от 1,5 до 4,0°, в зависимости от температуры роста. Скорость роста кристалла при этом достигает 3 см в сутки вдоль оси *c*, а в начале роста кристалла может быть еще выше. Оказалось возможным получать в течение 8—9 суток на одинарном кристаллоносце совершенно бездефектный кристалл весом до 2 кг, а на двойном кристаллоносце — два кристалла общим весом 3 кг.

Разработка метода на первых порах была затруднена тем, что оптимальный режим роста требует пересыщения, близкого к предельному, допустимому при данных условиях. Недостаточное снижение температуры в процессе роста кристалла замедляет скорость его роста и снижает эффективность метода, а избыточное снижение легко приводит к массовой кристаллизации в растворе. Попытки вычислять заранее температурный режим роста, исходя из допущения, что линейная скорость роста все время должна оставаться постоянной, как делали авторы других методов, привели к отрицательным результатам. Оказалось, что те максимальные скорости линейного роста, какие мы получаем, не могут оставаться постоянными в течение всего периода роста. У больших кристаллов линейные скорости роста граней постепенно уменьшаются, и суточный весовой прирост, достигнув некоторого предела, в дальнейшем остается почти на одном уровне. Величина этого предела различна в разных условиях кристаллизации. Максимальный прирост, получаемый в наших условиях, составляет около 400 г в сутки для одиночного кристалла. Попытки форсировать рост путем более энергичного снижения температуры не достигают цели. Избыток вещества не усваивается кристаллом, а остается в растворе, быстро доводя его пересыщение до опасной величины.

В силу изложенного оказалось необходимым эмпирически найти оптимальный температурный режим роста, а для

этого потребовалось, во-первых, точно знать исходную концентрацию раствора, а во-вторых, иметь возможность в процессе роста измерять размеры и темп роста кристалла и следить за изменениями концентрации (температуры насыщения) раствора. Точное определение исходной концентрации раствора дал способ Штернберга. Для того же, чтобы следить за изменением размеров кристаллов и концентрации раствора в процессе роста, мы разработали косвенный метод расчетов, выведя для этого ряд простых формул.

9. ПРИБОР ДЛЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Общее описание прибора (рис. 1)

Рост кристалла происходит в кристаллизаторе 3 — цилиндрическом стеклянном сосуде, наполненном до некоторого

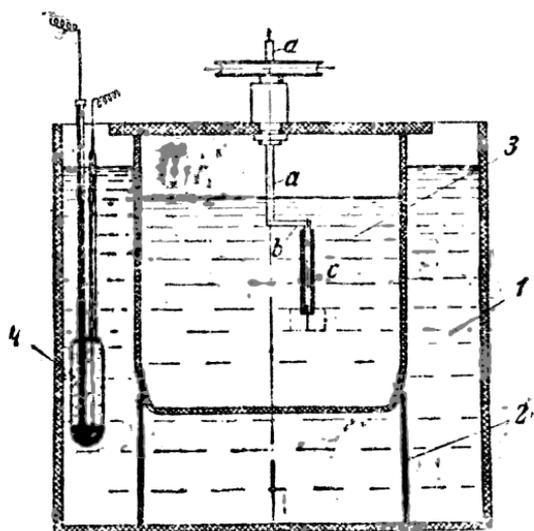


Рис. 1.

уровня раствором сегнетовой соли. Кристаллизатор закрыт стеклянной же крышкой, имеющей в центре отверстие для кристаллоносца.

Зародыш кристалла монтируется на нижнем конце кристаллоносца, погруженном в раствор.

Верхняя часть кристаллоносца (над крышкой кристаллизатора) несет на себе шкив. Кристаллоносец приводится в равномерное вращение посредством передачи на этот шкив от вала трансмиссии.

Кристаллизатор на особой подставке 2 установлен внутри водяного термостата 1 — объемистого стеклянного бака, наполненного водой. Вода термостата нагревается электронагревателем, расположенным на периферии дна термостата.

Для поддержания постоянной температуры воды термостата, а следовательно, и кристаллизатора служит погруженный в воду ртутно-толуоловый или ртутно-спиртовый терморегулятор 4, который через посредство реле включает и выключает электронагреватель — в зависимости от колебаний температуры. Чтобы колебания температуры сказывались на терморегуляторе наиболее резко, баллон последнего своим дном устанавливается почти непосредственно на электронагревателе, а боком касается стенки термостата.

Изменение температуры в процессе роста кристалла производится путем изменения положения подвижного контакта терморегулятора.

Описание отдельных частей прибора

1. Кристаллизатор — цилиндрический стеклянный сосуд. Кристаллизатором может служить лабораторный стеклянный колпак или обрезанная бутылка подходящих размеров. Нами употреблялись кристаллизаторы объемом около 5 л и 10 л. В первые заливалось 3,5—4,5 л раствора, во вторые — 7,5—8,5 л. Как будет показано ниже, второй размер более выгоден для производства. Снаружи кристаллизатора, на его верхней половине, должны быть нанесены тонкие горизонтальные круговые линии, соответствующие объемам жидкости, начиная от некоторой величины, через каждые 0,5 л. Эти линии позволяют судить об объеме раствора в кристаллизаторе, что необходимо для расчетов во время роста кристалла.

Верхний край кристаллизатора должен быть шлифован, чтобы крышка плотно прилегала к нему.

На периферии верхнего края снаружи желательно утолщение для удобства захвата руками при переноске наполненного кристаллизатора.

2. Крышка представляет собой стеклянную пластинку круглой, 8- или 6-угольной формы. Диаметр крышки на 3—4 см больше внешнего диаметра кристаллизатора, чтобы ее можно было несколько сместить в горизонтальной плоскости.

В центре крышки имеется круглое отверстие, через которое проходит кристаллоносец. Подшипник оси кристаллоносца плотно прижат к крышке при помощи гайки, находящейся под крышкой.

3. Кристаллоносец изготавливается из прутковой латуни. Форма его показана на рис. 1: a — ось вращения кристаллоносца, b — горизонтальное колено, c — вертикальное колено. Диаметр последнего — 6 мм. На конце — зенковка глубиной 7—10 мм, куда монтируется зародыш. На вертикальное колено во всю его длину натягивается резиновая трубка. Длина этого колена определяется высотой объема раствора в кристаллизаторе. Если опустить кристаллоносец так, чтобы горизонтальное колено пришлось на 1—2 см ниже уровня раствора, то нижний конец должен находиться в середине объема раствора. Горизонтальное колено смещает вертикальное колено относительно оси вращения в малых кристаллизаторах на 2,5—3 см, в больших — на 4—5 см. Ось a кристаллоносца продета сквозь подшипник, смонтированный на крышке кристаллизатора.

На эту ось над подшипником надет шкив, на который идет передача от вала. Число оборотов кристаллоносца во время роста кристалла — 60 в минуту.

Ось кристаллоносца может регулироваться по высоте от крайнего верхнего положения (горизонтальное колено под крышкой кристаллизатора) до крайнего нижнего (нижний конец кристаллоносца на 3—5 см выше дна кристаллизатора).

Ось кристаллоносца должна вращаться в подшипнике без люфта. В противном случае кристаллоносец при вращении вибрирует, что обычно ведет к появлению в растворе жовых центров кристаллизации.

4. Бак термостата — цилиндрический или чашеобразный стеклянный сосуд, наполняемый водой для создания тепловой инерции. Его высота на 10—15 см больше высоты кристаллизатора. Ширина должна быть во всяком случае такова, чтобы при вставленном и закрытом крышкой кристаллизаторе можно было извлекать из бака и вставлять обратно терморегулятор и электронагреватель.

5. Подставка поднимает кристаллизатор настолько, чтобы его верхний край был на уровне верхнего края термостата. Наиболее удобна цилиндрическая подставка из листовой латуни с прорезанными в ней окнами, позволяющими воде, находящейся под дном кристаллизатора, сообщаться с остальной водой термостата. Верхний и нижний края подставки обшиты плотной материей, во избежание скольжения относительно дна термостата и кристаллизатора. Если электронагреватель находится непосредственно в воде, то следует обшить материей и металл стенок подставки, во избежание короткого замыкания через нее.

6. Электронагреватель. Если нагревателем служит нихромовая спираль, она располагается по периферии дна бака термостата. Если желательно обеспечить ее сохранность на продолжительное время, то помещают ее в изогнутую кольцом стеклянную трубку, концы которой загнуты вверх и выведены над поверхностью воды в баке.

Как показали наши опыты, надежнее и экономичнее пользоваться нагревателем, состоящим из двух электродов, опущенных в воду. Тепло получается при этом вследствие сопротивления воды проходящему через нее току. Применявшиеся нами электроды представляют собой два отрезка медного провода, диаметром 0,5—0,8 мм, в хлопчатобумажной изоляции. Провода эти опущены по боковой стенке бака на дно, на расстоянии около 5 см друг от друга, а затем расходятся по периферии дна бака и заканчиваются на диаметрально противоположном конце дна, не доходя до соприкосновения друг с другом на 3—5 см.

Мощность такого нагревателя непостоянна и должна время от времени проверяться амперметром. Среди прочих на нее влияют следующие факторы: соли, растворенные в воде (чем чище вода, тем меньше сила проходящего через нее тока и тем слабее нагрев), площадь электродов (применяя электроды, состоящие из двух проводов, вместо однарных, можно увеличить силу тока) и характер поверхности электродов. Последняя с течением времени покрывается продуктами электролиза и окисления меди, и сила тока ослабевает. Примерно раз в две недели электроды должны быть заменены новыми. Оптимальная сила тока в нагревателе — около 1 А при 220 V, допустимые пределы колебаний — от 0,5 до 2,5 А.

7. Терморегулятор совместно с водяной рубашкой термостата обеспечивает постоянство температуры внутри

кристаллизатора в пределах $\pm 0,05^\circ$. Испробовав ряд конструкций, мы остановились на изображенной на рис. 2. Здесь *a* — баллон с толуолом (или спиртом), *b* — толстостенная стеклянная трубка с диаметром канала около 1 мм, доходящая почти до дна баллона. Нижняя часть баллона и трубки заполнена ртутью, *c* — стеклянная трубка с запаянным концом. Сквозь нее проходит платиновая проволока.

В случае недостатка платины проволока частично может быть заменена медной; обязательно платиновым должен быть конец, опущенный в ртуть, и участок проволоки в месте впая в стекло. Проволока *d* является неподвижным контактом. Другой, подвижный, контакт представляет собой тонкий стальной стержень *e* с напаянным платиновым концом. Этот стержень вставлен на трении в резиновую пробку *f*. Он вводится в капиллярную трубку *b* до желаемого уровня, который фиксируется пробкой *f*, лежащей на верхний край трубки.

При нагревании толуол (спирт) расширяется и давит на ртуть, которая, поднимаясь по трубке, касается подвижного контакта и замыкает цепь реле, отключающего нагреватель. При остывании, наоборот, толуол сжимается, ртуть опускается, размыкается цепь реле и включается электронагреватель.

Место терморегулятора в баке термостата — там, где колебания температуры при включении и выключении нагревателя максимальны.

В случае нихромового нагревателя терморегулятор ставится непосредственно на него. При нагревателе, работающем за счет сопротивления воды, терморегулятор помещается над тем участком электрода, где нагрев особенно силен. Обычно это тот участок, от которого при включенном нагреве отделяется наибольшее количество пузырьков газа. В то же время, чтобы терморегулятор быстрее отзывался на охлаждение, одним своим боком он должен касаться стенки бака термостата.

Для изменения температуры термостата надо поднять или опустить подвижный контакт в капиллярной трубке терморегулятора, соответственно передвинув резиновую

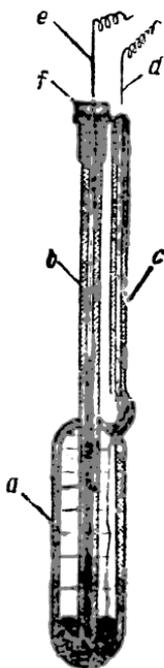


Рис. 2.

пробку f , надетую на стержень подвижного контакта. Объем баллона и диаметр капиллярной трубки таковы, что изменению температуры на 1° соответствует изменение уровня ртути в капилляре (b) на $1-2$ см. Для удобства пользования терморегулятором величина этого соотношения должна быть определена на практике.

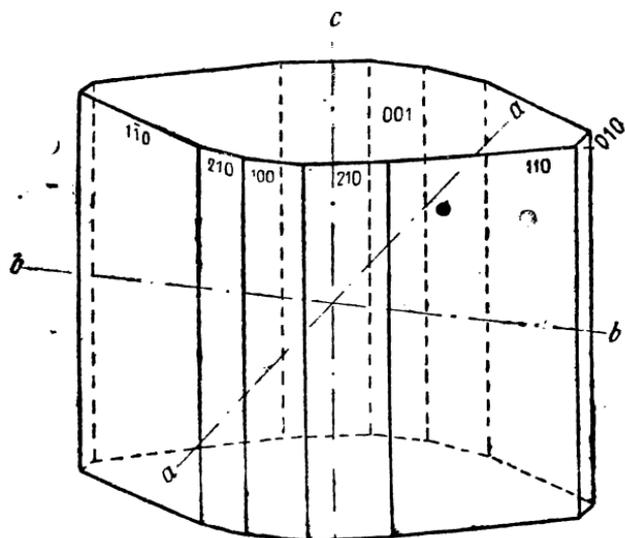
8. Термометр. Температура воды термостата измеряется обычным нормальным химическим термометром, имеющим деления через $0,1^\circ$ и шкалу от 0° до $50-60^\circ$. Термометр ставится в таком месте термостата, где колебания температуры, вызываемые периодическим включением и выключением нагревателя, непосредственно не сказываются. Если нагревателем служит нихромовая спираль, заключенная в кольцеобразную стеклянную трубку, таким местом является промежуток между загнутыми вверх концами трубки. Если нагреватель состоит из двух проволочных электродов, термометр располагается между концами этих электродов.

Зональность распределения температур в баке (градиент в средней части бака доходит до $0,1^\circ$ на 1 см по высоте) требует, чтобы баллон термометра всегда находился на каком-то определенном уровне. Целесообразно его располагать на уровне дна кристаллизатора. Наконец, баллон термометра должен касаться кристаллизатора или его подставки, но не стенки бака термостата, температура около которой на несколько десятых градуса ниже, чем внутри термостата, и меняется в зависимости от температуры окружающей среды.

10. НОРМАЛЬНАЯ ФОРМА КРИСТАЛЛОВ

Кристаллы, выращенные в чистом растворе сегнетовой соли, при вращении вокруг вертикальной оси и при вертикальном положении оси c имеют форму, показанную на рис. 3. Размеры кристалла по осям b и c почти равны, по оси a — меньше, составляя $0,6-0,7$ от величины по оси b . Из граней наибольшую величину после $\{001\}$ имеют $\{110\}$, затем $\{210\}$ и $\{100\}$. Ребро грани $\{100\}$, параллельное оси b , составляет $0,1-0,2$ от длины этой оси. Грани $\{010\}$ имеют обычно несколько меньшую величину. Описанный облик кристаллов будем называть нормальным. При достаточном пересыщении раствора никакие грани сверх перечисленных не появляются на кристалле.

При „эксцентричном“ вращении разные части кристалла находятся в разном положении относительно раствора.



c
Рис. 3а.

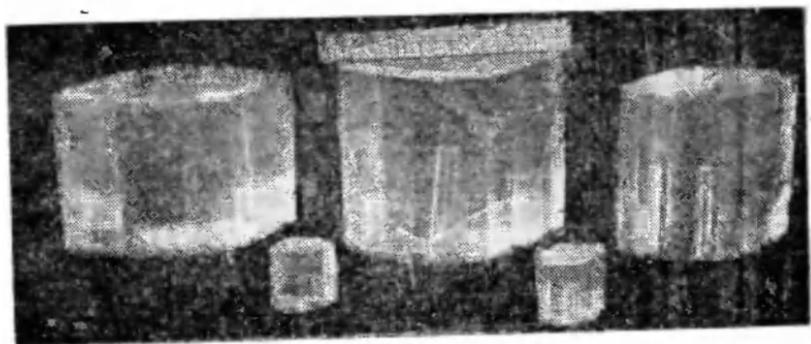


Рис 3б.

Кристалл имеет передний конец, обращенный в сторону вращения, и задний, внешнюю сторону, вращающуюся по окружности большего диаметра, и внутреннюю, имеющую меньший радиус вращения. Эти части находятся в разных условиях омывания, что несколько сказывается на внешнем облике кристалла. Передний конец кристалла растет быстрее, чем задний, и внешний быстрее, чем внутренний. Поэтому отверстие от трубки кристаллоносца немного сдвинуто назад и внутрь. Передняя грань формы $\{010\}$ имеет меньшие размеры, чем задняя, и на больших кристаллах обычно совершенно вырастает. О внешней форме кристаллов можно судить по рис. 3а и б и рис. 4.

Если раствор имеет избыток виннокислого натрия сверх количества эквимолекулярного с виннокислым калием, кристаллы получаются сильно укороченными по оси c . Одновременно исчезают или сильно уменьшаются в размерах грани $\{010\}$, вследствие чего кристалл получается заостренным по оси b . Избыток виннокислого калия, наоборот, вызывает удлинение кристалла по оси c за счет развития по осям a и b . Количественные данные о влиянии этих примесей пока отсутствуют.

Предлагаемый ниже режим роста рассчитан преимущественно на кристаллы нормального облика. Укороченные по оси c кристаллы, получающиеся при преобладании натрового компонента, не выдерживают задаваемой этим режимом скорости роста (прибавления в весе). Влияние калиевого компонента на скорость роста не исследовано.

11. РАСТВОРИМОСТЬ СЕГНЕТОВОЙ СОЛИ И ФОРМУЛЫ ДЛЯ РАСЧЕТОВ

Сегнетова соль хорошо растворяется в воде, причем ее растворимость быстро растет с температурой. Цифры различных авторов, характеризующие растворимость сегнетовой соли, сравнительно мало расходятся между собой.

Мы в своей работе пользовались данными Р. Д. Шульвас-Сорокиной [14], которая приводит больше прямых определений, чем другие известные нам авторы. По ряду точек Шульвас-Сорокина строит эмпирическую кривую растворимости сегнетовой соли, которая имеет вид параболы и выражается уравнением:

$$\gamma_t = 420 + 1,2 t^2.$$

Здесь γ_t — количество кристаллической сегнетовой соли (в граммах), насыщающее 1 л воды при температуре t .

Автор считает эту формулу достаточно точной в пределах 40—20° и дающей отклонения порядка 12% между 20° и 0°.

Наша практика показала, что цифры растворимости, вычисленные по формуле Шульвас-Сорокиной, весьма близки к истинным и вполне могут быть положены в основу расчетов. В табл. 1 приводим вычисленные цифры растворимости для температурного интервала 15—42° через каждые 0,5°.

Сильное повышение растворимости сегнетовой соли с ростом температуры обуславливает возможность выращивания кристаллов при постепенном понижении температуры. Кристаллический зародыш помещается в раствор, насыщенный при высокой температуре. Затем температуру снижают. Раствор становится пересыщенным и кристалл растет за счет вещества, находящегося в растворе сверх пересыщения. По мере роста кристалла производят дальнейшее снижение температуры, поддерживая тем самым раствор в пересыщенном состоянии.

Таблица 1

Растворимость сегнетовой соли в воде¹

S — вес (г),			V — объем (см ³) соли на 1 л аq					
t	S	V	t	S	V	t	S	V
15°	690	390	24°	1 111	628	33°	1 727	976
15,5°	708	400	24,5°	1 140	644	33,5°	1 767	998
16°	727	411	25°	1 170	661	34°	1 807	1 021
16,5°	747	422	25,5°	1 200	678	34,5°	1 848	1 044
17°	767	433	26°	1 231	695	35°	1 890	1 068
17,5°	787	445	26,5°	1 262	713	35,5°	1 932	1 092
18°	809	457	27°	1 295	732	36°	1 975	1 116
18,5°	831	469	27,5°	1 327	750	36,5°	2 019	1 140
19°	853	482	28°	1 361	769	37°	2 063	1 165
19,5°	876	495	28,5°	1 395	788	37,5°	2 107	1 190
20°	900	508	29°	1 429	807	38°	2 153	1 216
20,5°	924	522	29,5°	1 464	827	38,5°	2 199	1 242
21°	949	536	30°	1 500	847	39°	2 245	1 268
21,5°	975	550	30,5°	1 536	868	39,5°	2 292	1 295
22°	1001	565	31°	1 573	889	40°	2 340	1 322
22,5°	1027	580	31,5°	1 611	910	40,5°	2 388	1 349
23°	1055	596	32°	1 649	932	41°	2 437	1 377
23,5°	1083	612	32,5°	1 687	954	41,5°	2 487	1 405
						42°	2 537	1 433

¹ Для расчетов целесообразно пользоваться не самой таблицей, а графиком, изготовленным на ее основе в крупном масштабе.

Определение количества воды в данном объеме раствора

Здесь подразумевается вода, на которой приготовлен раствор, без кристаллизационной воды, вносимой в раствор и выделяющейся из него вместе с солью. Эта величина, обозначаемая нами V_{aq} , входит в ряд дальнейших формул. Она редко бывает известна заранее, тем более, что раствор в процессе его приготовления и последующего фильтрования довольно сильно упаривается, а часть его теряется.

V_{aq} определяется из объема раствора (V_p) и его температуры насыщения ($t_{нас}$). В табл. 1 находим объем соли, насыщающей 1 л воды при данной температуре. Прибавляем к этому числу 1000 и делим на него объем раствора (в миллилитрах), определяемый по высоте уровня раствора в кристаллизаторе. Получаем искомое количество воды: в литрах:

$$V_{aq} = \frac{V_p}{V+1000}. \quad (A)$$

Пример. $V_p=4,5$ л; $t_{нас}=37,2^\circ$. В табл. 1 (столбец V), интерполируя между 37,0 и 37,5, находим 1175:

$$V_{aq} = \frac{4500}{2175} = 2,07 \text{ л воды.}$$

Количество растворенного вещества, освобождающегося при понижении температуры на 1° и $0,1^\circ$

Количество вещества, освобождающегося при снижении температуры на 1° , получается как первая производная от уравнения растворимости, умноженная на V_{aq} . Для сегнетовой соли:

$$\eta = 420 + 1,2 t^2; \quad \eta' = 2,4 t; \quad V_{aq}\eta' = 2,4 V_{aq}t, \quad (B)$$

где t —средняя температура из двух данных, отличающихся друг от друга на 1° .

Пример. $V_{aq}=2,07$ л. Определить количество вещества, освобождающегося при снижении температуры раствора с $34,4^\circ$ до $33,4^\circ$. Средняя температура между двумя данными равна $33,9^\circ$:

$$V_{aq}\eta' = 2,4 \cdot 2,07 \cdot 33,9 = 168 \text{ г.}$$

Число V_{aq} и произведение $2,4 V_{aq} = S'$ находятся и записываются для каждого кристаллизатора при его постановке после определения температуры насыщения находящегося в нем раствора.

Количество вещества, освобождающегося при снижении температуры на $0,1^\circ$, есть

$$0,1 V_{aq}\eta' = 0,1 S' t, \quad (B^1)$$

где t —начальная или конечная температура данного интервала в $0,1^\circ$ (безразлично, ввиду незначительной величины температурного интервала).

Пример: В том же растворе ($V_{aq}=2,07$ л; $S'=2,4 V_{aq} = =4,97$) температура снижается с $34,4^\circ$ до $34,3^\circ$;

$$0,1 S' = 0,1 \cdot 4,97 \cdot 34,4 = 17,1 \text{ г.}$$

Формулы для расчета веса кристалла, который можно получить из данного раствора при снижении температуры от t до t_0

t и t_0 —обычно начальная и конечная температуры роста. Этими формулами можно пользоваться для предварительного расчета возможного максимального веса кристалла, если имеется определенное количество готового раствора известной концентрации. Мы даем три варианта формулы. В зависимости от имеющихся под рукой пособий для вычислений, удобно пользоваться тем или другим из этих вариантов.

Обозначения:

- $P_{кр}$ — вес кристалла;
- P_s — вес соли в растворе при температуре t ;
- P_{s_0} — " " " " " " t_0 ;
- S — количество соли, насыщающей 1 л воды при температуре t ;

S_o — то же при температуре t_o ;
 V_p — объем раствора;
 V_{aq} — объем воды;
 $V_{s'}$ — объем соли, насыщающей 1 л воды при температуре t

$$а) P_{кр} = P_s - P_{s_o} = (S - S_o) V_{aq}; \quad V_{aq} = \frac{V_p}{1000 + V_{s'}}$$

откуда:

$$P_{кр} = \frac{(S - S_o) V_p}{1000 + V_{s'}} \quad (C_A)$$

Входящие в эту формулу величины S , S_o и $V_{s'}$ берутся из табл. 1.

Пример. В кристаллизаторе 4,5 л раствора, насыщенного при 38°. Комнатная температура 22°. Какое количество вещества может выделиться при охлаждении раствора до комнатной температуры:

$$V_p = 4,5 \text{ л}; \quad t = 38^\circ; \quad t_o = 22^\circ.$$

По таблице находим:

$$S_{38} = 2153 \text{ г}; \quad S_{22} = 1001 \text{ г}; \quad V_{38} = 1216 \text{ мл.}$$

$$P_{кр} = \frac{(2153 - 1001) \cdot 4,5}{2216} = 2339 \text{ г.}$$

б) Если известен V_{aq} и имеются таблицы квадратов чисел, для расчета может служить другая формула:

$$P_{кр} = P_s - P_{s_o} = (420 + 1,2 t^2) V_{aq} - (420 + 1,2 t_o^2) V_{aq};$$

откуда

$$P_{кр} = 1,2 V_{aq} (t^2 - t_o^2). \quad (C_B)$$

Пример. Раствор, приготовленный на двух литрах воды, насыщен при 38°. Какое количество соли выделится при охлаждении до 22°:

$$V_{aq} = 2 \text{ л}; \quad t = 38^\circ (t^2 = 1444); \quad t_o = 22^\circ (t_o^2 = 484):$$

$$P_{кр} = 1,2 \cdot 2 (1444 - 484) = 2304 \text{ г.}$$

$$с) P_{кр} = \frac{S' (t - t_o) (t + t_o)}{2} \quad (C_C)$$

Расчет количеств воды и соли, необходимых для получения кристалла желаемого веса

На практике часто встречается необходимость рассчитать рецептуру раствора, позволяющего при благоприятных условиях роста получить кристалл определенного веса. Исходными данными здесь являются: желаемый вес кристалла, количество раствора, определяемое объемом кристаллизатора, и растворимость соли при температуре, ниже которой нельзя вести охлаждение раствора.

Обозначения. V — объем: p — раствора; s — соли; aq — вода; $кр$ — кристалла; p_0 — раствора за вычетом объема кристалла ($V_{p_0} = V_p - V_{кр}$), т. е. объем раствора при конечной температуре роста; p'_0 — раствора, приготовленного из 1 л воды, насыщенного при конечной температуре; s'_0 — соли, насыщающей 1 л воды при конечной температуре; P — вес; d — удельный вес сегнетовой соли (1,77).

Вывод:

$$P_s = V_s \cdot d; \quad V_s = V_p - V_{aq};$$

$$V_{aq} = \frac{V_{p_0}}{V_{p'_0}}; \quad V_{p_0} = V_p - V_{кр}.$$

$V_{p_0} = 1000 + V_{s'_0}$. Подставляя в первое выражение значения, найденные из последующих, имеем:

$$P_s = \left(V_p - \frac{V_p - P_{кр}}{d} \right) d. \quad (D)$$

Величина $V_{s'_0}$ находится по табл. 1. При отсутствии счетных приборов умножение и деление на d (1,77) облегчается следующей табличкой чисел, кратных 177:

1 — 177	6 — 1 062
2 — 354	7 — 1 239
3 — 531	8 — 1 416
4 — 708	9 — 1 593
5 — 885	

Выведенная формула дает не только искомое количество соли, как кажется с первого взгляда, но и потребное количество воды. Последнее выражается дробью, заключенной

в скобках. В самом деле, деля обе части формулы на d , имеем:

$$V_s = V_p - \frac{V_p - \frac{P_{кр}}{d}}{1000 + V_s'_{\bullet}}; \text{ в то же время } V_s = V_p - V_{aq}, \text{ следова-}$$

$$\text{тельно: } V_{aq} = \frac{V_p - \frac{P_{кр}}{d}}{1000 + V_s'_{\bullet}}.$$

Пример. Объем кристаллизатора 4,5 л. Требуется приготовить раствор, обеспечивающий при охлаждении до 22° выделение 2 кг вещества.

В табл. 1 в столбце V находим для 22° $V_s'_{\bullet} = 565$;

$$P_{кр} = 2000 \text{ г}; \quad \frac{P_{кр}}{d} = 1130.$$

Отсюда:

$$P_s = \left(4,5 - \frac{4500 - 1130}{1565}\right) \cdot 1,77.$$

Дробь $\frac{4500 - 1130}{1565} = 2,153$ дает (в литрах) количество воды, нужное для приготовления раствора. $P_s = (4,5 - 2,153) 1,77 = 4,154 \text{ кг}$.

Ответ: $P_s = 4154 \text{ г}; V_{aq} = 2153 \text{ мл}$.

Примечание. При выводе последней и предыдущих формул не приняты во внимание, как несущественные, температурное сжатие и расширение раствора и изменение объема при растворении и кристаллизации. Последняя величина для концентрированных растворов составляет около 0,5% (J. N. Rakshit [21] цит. по Gmelin [17] стр. 1219), что меньше погрешности уравнения растворимости.

Формула для расчета новой температуры насыщения раствора после получения в нем кристалла определенного веса

Эта весьма важная формула позволяет следить за изменением степени пересыщения раствора в процессе роста

кристалла и соответственно задавать режим снижения температуры.

Исходными данными являются начальная температура насыщения t и объем раствора, из которых вычисляется V_{aq} . Отыскивается новая температура насыщения — t_1 .

Обозначим: P_s — первоначальный вес соли в растворе; P_{s_1} — вес соли, оставшейся в растворе после выделения из него кристалла веса $P_{кр}$.

$$P_{кр} = P_s - P_{s_1} = 1,2 V_{aq} (t^2 - t_1^2) \quad (\text{Сб})$$

$$1,2 V_{aq} t_1^2 = 1,2 V_{aq} t^2 - P_{кр}; \quad t_1^2 = t^2 - \frac{P_{кр}}{1,2 V_{aq}};$$

откуда:

$$t_1 = \sqrt{t^2 - \frac{P_{кр}}{1,2 V_{aq}}}; \quad (\text{Е})$$

t^2 и $1,2 V_{aq} = \frac{S'}{2}$ находятся и записываются при постановке кристаллизатора.

12. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРА. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НАСЫЩЕНИЯ

Количество воды и соли в растворе определяется желаемым весом кристалла, объемом кристаллизатора и конечной температурой роста, которая должна быть градуса на 2 выше температуры помещения, в котором производится выращивание. Вес кристалла в свою очередь ограничен габаритами кристаллизатора. Кристаллизатор, диаметром 18—20 см, с кристаллоносцем, имеющим эксцентриситет 3 см, позволяет получать кристаллы весом в 1,5 кг.

Поскольку в условиях производства будут применяться кристаллизаторы одинакового объема, а температуру помещения можно считать более или менее постоянной, следует придерживаться вычисленной раз навсегда рецептуры раствора. Вычисление производится по формуле D (стр. 47).

Для приготовления раствора должна применяться дистиллированная вода. Соль растворяется в воде при нагревании в закрытом бачке. Бачок лучше применять эмалированный, можно алюминиевый. Чтобы сократить по возможности время пребывания раствора в бачке и свести к минимуму.

взаимодействие между раствором и стенками бачка, надо сначала разогреть в бачке почти до кипения воду, а затем всыпать в нее соль, которая не должна содержать кусков крупнее 1—1,5 см в диаметре. Содержимое бачка время от времени размешивается до полного растворения.

Раствор из бачка отфильтровывается в кристаллизатор при температуре 60—55° (чтобы кристаллизатор не лопнул от высокой температуры). В качестве фильтра применяется тонкая материя без ворса, сложенная в несколько слоев и натянутая на большую воронку. Можношить материя на металлический обруч диаметра несколько большего, чем диаметр кристаллизатора. Такой фильтр накладывается непосредственно на кристаллизатор. Переливать раствор из бачка на фильтр удобно при помощи сифона — резинового шланга, диаметром около 1 см со стеклянным мундштуком. Если раствор готовится в большом баке одновременно для нескольких кристаллизаторов, он при фильтровании должен тщательно перемешиваться, чтобы концентрация раствора во всех кристаллизаторах была по возможности одна и та же.

При фильтровании надо следить, чтобы капли раствора не попадали на верхний край кристаллизатора и на его стенки выше окончательного уровня раствора. Кристаллизатор, наполненный примерно на две трети, следует осторожно перенести и поставить в термостат, в котором вода имеет температуру на 1—2° выше предполагаемой температуры насыщения раствора. В термостате кристаллизатор надо долить раствором до нужного уровня (на 5—6 см ниже верхнего края) и накрыть стеклянной крышкой.

Скоростное выращивание требует, чтобы была точно известна температура, при которой раствор является насыщенным. Имея уравнение или кривую растворимости и зная рецептуру раствора, можно иметь примерное суждение о его температуре насыщения. Однако это суждение будет недостаточно точным. На результат оказывают влияние погрешности при взятии навески соли и отмеривании воды, большая или меньшая влажность соли, потеря воды путем испарения при изготовлении раствора. Существенную роль также, вероятно, играет расхождение между фактической растворимостью при данной температуре и растворимостью, найденной из уравнения или кривой.

Если рецептура раствора неизвестна или известна не точно, концентрация может быть определена по показателю

преломления раствора при помощи рефрактометра или по его удельному весу при помощи ареометра. Нами такие определения не производились, но можно думать, что обычный рефрактометр Аббе-Пульфриха с разъемной призмой не может обеспечить требуемой нашим методом выращивания точности: при работе с этим рефрактометром неизбежны погрешности от неоднородности раствора (на рефрактометр берется одна капля от большого объема раствора) и от испарения капли при ее переносе на рефрактометр. Более пригодными для наших целей должны быть погружаемые рефрактометры.

Вероятно, наиболее удобными на практике для определения концентрации будут специально изготовленные ареометры.

Мы в своей практике определяли не концентрацию раствора, а непосредственно его температуру насыщения по методу, впервые предложенному и примененному А. А. Штернбергом (с некоторыми изменениями). В этом методе используются концентрационные потоки, наблюдаемые в процессе роста и растворения кристалла. Известно, что кристалл, подвешенный в ненасыщенном растворе, растворяется. Раствор, непосредственно прилегающий к кристаллу, становится более концентрированным, а следовательно, и более тяжелым, чем остальная масса раствора, и опускается от кристалла вниз непрерывными тонкими струйками. Если, наоборот, кристалл подвешен в пересыщенном растворе, то он растет; прилегающий к нему раствор истощается, становится более легким и такими же струйками поднимается вверх. В насыщенном растворе эти струйки — концентрационные потоки — незаметны.

Определение температуры насыщения раствора по концентрационным потокам производится следующим образом. Термостат, в котором находится кристаллизатор с раствором, доводится до температуры на $2,5-3^{\circ}$ выше предполагаемой температуры насыщения.¹

¹ Приступая к точному определению температуры насыщения, полезно заранее знать порядок этой величины. Для нахождения ее делим количество соли (в граммах) на количество воды (в литрах) $\frac{P_s}{V_{aq}} = S$. Получаем число граммов соли, приходящееся на один литр воды растворителя. По табл. 1 находим, при какой температуре данный раствор является насыщенным. Беря, например, $P_s = 4154$ г, $V_{aq} = 2,153$ л, получаем $S = 1929$ г/л. В табл. 1 в графе S находим, как ближайшее к этому, число 1932 г/л, отвечающее температуре насыщения $35,5^{\circ}$.

Одновременно кристаллизатор накрывается крышкой с монтированной в ней мешалкой, и раствор размешивается. Размешивание необходимо не только для того, чтобы раствор скорее принял температуру термостата, но и для того, чтобы ликвидировать возможное расслаивание раствора.

Доведя температуру раствора до нужного уровня, крышку с мешалкой заменяют крышкой с отверстием в центре. На пропущенной через отверстие нитке подвешен монокристалл или кусок кристалла сегнетовой соли размером около $2 \times 1 \times 1$ см. Кристалл этот, во избежание его выпадения при некотором растворении, плотно обвязан ниткой по сделанному на его поверхности желобку. Кристалл опускают в раствор до уровня, на котором должен находиться конец трубки кристаллоносца с зародышем. Одновременно в отверстие крышки вставляют нормальный термометр (деления через $0,1^\circ$) с надетой на него широкой пробкой. Пробка закрывает сверху отверстие крышки. Резервуар с ртутью термометра должен находиться в растворе рядом с кристаллом, на одном с ним уровне.

Кристалл освещается параллельным пучком света. Для этого пользуются коллиматором или просто помещают электрическую лампочку на уровне кристалла на расстоянии $1-1,5$ м от него. Концентрационные потоки рассматривают в проходящем свете, т. е. глаз наблюдателя располагается так, чтобы кристалл находился между ним и источником света.

Вставив в кристаллизатор термометр и кристалл, включают нагрев. Через $1-2$ минуты после того, как кристалл опущен в раствор, становятся заметными концентрационные потоки. Они имеют вид одной или нескольких тонких прямых струек, стекающих с наиболее низко расположенных точек кристалла. Если эти потоки интенсивны, имеют большую толщину и стекают со значительных участков нижней поверхности кристалла, это свидетельствует о значительном недосыщении раствора. В этом случае, во избежание излишнего растворения кристалла, его вытягивают за нитку и оставляют висеть над поверхностью раствора, пока температура не опустится на $1-2^\circ$, после чего снова погружают на прежнюю глубину. По мере понижения температуры потоки уменьшаются в числе (обычно остается один, стекающий с самой нижней точки кристалла), становятся все тоньше и, наконец, совсем исчезают. В момент исчезновения потоков, идущих вниз, берут отсчет по термометру.

При дальнейшем понижении температуры в некоторый момент становятся заметными потоки, идущие вверх. Обычно это бывает, когда температура падает еще на $0,5-1^{\circ}$. Заметив эти потоки, включают нагрев термостата. Первое время после этого температура внутри кристаллизатора продолжает понижаться и потоки становятся более заметными. Они поднимаются от вершин и выступов верхней поверхности кристалла. При поднятии температуры эти потоки ослабевают и, наконец, исчезают. В момент исчезновения потоков, идущих вверх, берут второй отсчет по термометру.

Температура насыщения есть среднее арифметическое между температурами исчезновения потоков, идущих вниз и вверх.

Определение можно считать правильным, если оба момента исчезновения потоков зафиксированы достаточно четко и разность между соответствующими им температурами не превышает $0,2-0,3^{\circ}$. При некотором навыке эту разность можно свести к $0,1^{\circ}$.

Определив температуру насыщения, снова закрывают кристаллизатор крышкой с мешалкой, поднимают температуру термостата на $6-8^{\circ}$ выше температуры насыщения и размешивают раствор в течение 3—4 часов. Эта операция необходима для уничтожения кристаллических зародышей, которые могли образоваться, когда температура раствора была ниже температуры насыщения.

После этого температуру термостата снижают настолько, чтобы она была на $2,5-3^{\circ}$ выше температуры насыщения, и кристаллизатор готов к пуску. Долго оставлять кристаллизатор „под парами“ без зародыша не следует, так как при длительном стоянии концентрация раствора несколько повышается за счет испарения.

13. ПРИГОТОВЛЕНИЕ И МОНТИРОВКА ЗАРОДЫША

Пуск кристаллизатора. Извлечение готового кристалла

Зародыш представляет собой вырезанный из монокристалла столбик (или целый кристаллик подходящих размеров), удлинённый по оси *c*. Его вставляют в углубление на конце кристаллоносца, из которого он выступает на 1—2 мм. Ось *a* зародыша должна быть расположена вдоль

радиуса вращения кристаллоносца (по радиусу кристаллизатора), ось b — перпендикулярно радиусу (рис. 4).

Заготовки для зародышей вырезают из отходов большого кристалла; они имеют форму прямоугольного параллелепипеда с ребрами, параллельными главным осям кристалла.

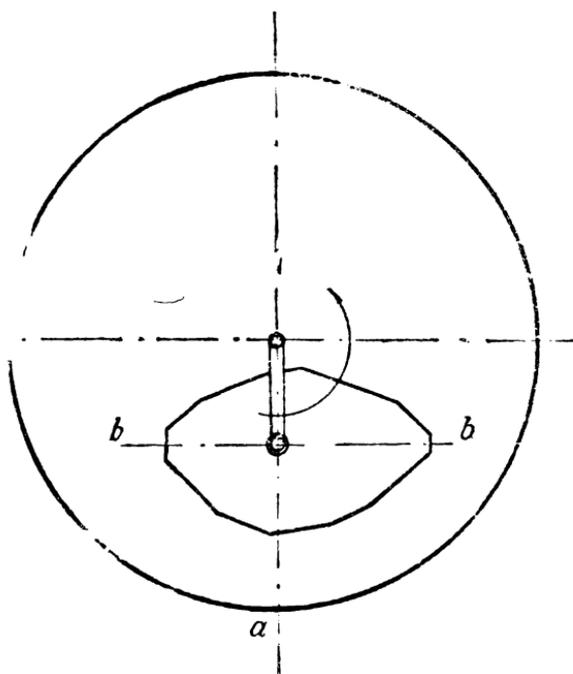


Рис. 4.

Примерные размеры: c — 1,2—1,0 см; b — 0,6 см; a — 0,4—0,5 см. Боковые грани заготовки обтачиваются с помощью тряпочки, увлажненной водой (лучше теплой) настолько, чтобы зародыш свободно входил в трубку кристаллоносца. При этом ребра заготовки закругляются, и поперечное сечение ее получает форму прямоугольника с закругленными углами или овала. Необходимо следить, чтобы при обтачивании не нарушалась ориентировка, т. е. чтобы оси

b и *a* попережнему совпадали с большим и меньшим диаметрами поперечного сечения зародыша.

Перед монтировкой зародыша резиновую трубку снимают с кристаллоносца или отгибают назад от его конца.

Монтируется зародыш на канифоли. Для этого трубку кристаллоносца разогревают до $55-60^{\circ}$ и при помощи пипетки заливают почти до верха расплавленной, но не горячей канифолью. Немедленно вслед за этим (прежде чем канифоль застынет) зародыш вставляют в трубку и вдавливают в канифоль почти до дна. Вставлять зародыш надо сразу в требуемой ориентировке, т. е. чтобы короткая ось его была параллельна горизонтальному колену кристаллоносца.

Канифоль, выдавленная зародышем из трубки, осторожно снимается после затвердевания.

Описанный способ опасен в том отношении, что разогретая канифоль может отчасти подплавить кристалл. Выдавленный из трубки расплав сегнетовой соли может явиться источником паразитных кристаллов. Гораздо удобнее пользоваться специально изготовленным для этой цели маленьким цилиндрическим электронагревателем. Такой нагреватель надевается на конец трубки кристаллоносца, предварительно наполненной порошком канифоли. Когда канифоль расплавляется, выключают нагрев и вставляют зародыш, как указано выше.

Торчащий из трубки конец зародыша обтачивают мокрой тряпочкой до высоты $1-2$ мм над трубкой. Ребра его при этом слегка закругляются. После этого кристаллоносец тщательно обмывают теплой или горячей (не выше 60°) водой. Обмывание производят, держа кристаллоносец зародышем вверх. Надо следить, чтобы был обмыт по возможности весь кристаллоносец, но ни одна капля воды не попала на кристалл. Лучше всего просто поставить кристаллоносец кристаллом вверх на некоторое время в теплую воду (не выше 45°) так, чтобы вода на $1-0,5$ мм не доходила до кристалла.

На обмытый кристаллоносец натягивают резиновую трубку, также тщательно вымытую в горячей воде. Если она не была снята, а только отогнута или оттянута с конца трубки кристаллоносца, ее расправляют и приводят в нужное положение (конец резиновой трубки на уровне конца трубки кристаллоносца). И в том и в другом случае кри-

сталлоносец с надетой резиновой трубкой снова тщательно обмывают.

Кристаллоносец с монтированным зародышем в ожидании зарядки кристаллизатора помещают в закрытый от пыли шкаф. Кристаллоносец ставят кристаллом вверх в химический стакан или стойку для пробирок так, чтобы кристалл не касался стенок шкафа.

Чтобы пустить кристаллизатор в ход, надо накрыть его крышкой с монтированным в ней кристаллоносцем с зародышем, опустить температуру раствора до начальной температуры роста, дождаться полной регенерации зародыша и включить вращение.

Кристаллоносец, подготовленный, как указано в предыдущем разделе, вставляют во втулку, установленную на стеклянной крышке. На наружный стержень кристаллоносца надевают шкив и закрепляют на такой высоте, чтобы при погружении кристаллоносца в раствор горизонтальное колено находилось на 0,5—1,0 см ниже уровня раствора.

Держа крышку с кристаллоносцем кристаллом вверх, обливают ее и кристаллоносец теплой водой, стараясь не замочить кристалл. Затем переворачивают крышку и на 1—2 секунды погружают кристалл в теплую воду. Вынув, стряхивают с кристалла каплю воды и сразу, сняв с кристаллизатора временную крышку, накрывают его крышкой с кристаллоносцем. Температура раствора при этом должна быть на 2,5—3,0° выше температуры насыщения.

Зарядив таким образом кристаллизатор, выключают нагрев и дают температуре термостата медленно опуститься до начальной температуры роста — на 1,0—1,7° ниже температуры насыщения.

Остывание продолжается 1—1,5 часа. Достигнув этой температуры, устанавливают на нее термостат, снова включив нагрев и изменив соответственно высоту подвижного контакта терморегулятора.

Зародыш, опущенный в раствор, сначала растворяется. Растворение продолжается некоторое время и после снижения температуры термостата до температуры насыщения, так как внутрь кристаллизатора, при отсутствии размешивания, внешняя температура передается с опозданием. Примерно через час после установления термостата на температуру роста зародыш мутнеет с поверхности и начинается его рост.

Обрастание мутным веществом с включением маточного раствора продолжается до полного залечивания растворенной поверхности кристалла.

После того как кристалл покроеся рациональными гранями, он растет прозрачным и без включений. Через 4 часа после начала роста на шкив кристаллоносца надевают приводок и включают вращение.

Извлечение кристалла. Извлечение из кристаллизатора готового выросшего кристалла требует принятия некоторых мер предосторожности, так как крупные влажные кристаллы крайне чувствительны к перемене температуры. Достаточно разницы температур в 2—3° между кристаллизатором и помещением, чтобы на вынутом кристалле появилось несколько трещин.

Извлечение кристалла производится следующим образом: остановив вращение, удаляют при помощи шланга-сифона немного воды из бака термостата. Это делается для того, чтобы при последующих операциях облегченный кристаллизатор не всплыл. Затем поднимают кристаллоносец с кристаллом в крайнее верхнее положение, предварительно ослабив винт шкива. Опустив шкив и закрепив его винтом, фиксируют новое положение кристаллоносца. Немного приподнимают с одной стороны крышку кристаллизатора и в образовавшуюся щель впускают шланг-сифон. Надо следить, чтобы кристалл был по возможности удален от щели и чтобы шланг не коснулся кристалла. При помощи шланга сливают часть раствора настолько, чтобы кристалл оказался над его поверхностью.

Вынув шланг из кристаллизатора, выключают нагрев и оставляют термостат медленно остывать до комнатной температуры. После охлаждения термостата снимают крышку кристаллизатора с кристаллоносцем и кристаллом. Быстро обтирают кристалл куском материи и закутывают его. Затем, придерживая одной рукой крышку снизу у ее центра, кладут пальцы другой руки на верхнюю грань кристалла так, чтобы ось кристаллоносца оказалась между ними, и осторожно стягивают кристалл с оси (если кристалл большой, необходима помощь второго лица). Снятый кристалл снова обтирают и оставляют лежать некоторое время завернутым в ткань.

Недостаток описанного метода — потеки и наплывы на гранях, образующиеся при высыхании на них раствора. Если кристалл должен быть сохранен как музейный, может

быть применен другой способ, а именно: в свободном термостате устанавливают сосуд с керосином, температуру которого доводят до температуры кристаллизатора. Кристалл быстро переносят в керосин, стирают остатки раствора и оставляют в керосине до остывания. Этот способ применим только при небольшой разнице в температурах кристаллизатора и помещения.

14. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ РАСТУЩЕГО КРИСТАЛЛА

При выращивании кристаллов на индивидуальном температурном режиме при нахождении оптимального режима, соответствующего тем или иным условиям кристаллизации, а также в ряде иных случаев надо иметь возможность измерять размеры кристалла в процессе его роста. Это необходимо как для того, чтобы следить за линейным приростом кристалла по разным направлениям, за изменением его формы по мере роста и пр., так и для того, чтобы, исходя из веса кристалла, учитывать изменение степени пересыщения раствора и компенсировать его соответствующим снижением температуры.

Измерение размеров кристалла по оси c . Это измерение производится путем сравнения измеряемой величины с длиной вертикального колена кристаллоносца, которая известна заранее. Для этого, остановив вращение кристалла, прикладывают к стенке бака термостата в вертикальном положении линейку с делениями. Наблюдатель, при неподвижном положении головы, отсчитывает число делений линейки, приходящихся на вертикальное колено кристаллоносца, и число делений, приходящихся на кристалл вдоль оси c (рис. 5).

Из пропорции $\frac{\kappa}{\kappa_1} = \frac{c}{c_1}$ находим $c = \frac{\kappa}{\kappa_1} c_1$.

Здесь, соответственно, c и c_1 — истинная и кажущаяся величина оси c ; κ и κ_1 — аналогичные величины для вертикального колена кристаллоносца. Для уменьшения погрешности глаз должен быть по возможности удален от кристаллизатора и расположен на средней линии измеряемого диапазона высот. При большой величине кристалла c_1 промеряется не по переднему краю его, а по линии, соединяющей середины оснований.

Аналогично в случае надобности могут быть измерены высоты верхней и нижней частей кристалла в отдельности.

Измерение величины кристалла вдоль оси a . Величинами, с которыми сравниваются размеры кристалла по оси a , являются внешний диаметр трубки кристаллоносца (с надетой резиновой трубкой) и длина горизонтального колена кристаллоносца. Обе эти величины должны быть промерены заранее.

Остановив вращение, поворачивают кристалл так, чтобы ось a была параллельна наблюдателю. Горизонтальное колено кристаллоносца при этом также будет параллельно наблюдателю (если зародыш был правильно ориентирован). Глаз располагают на средней линии между горизонтальным

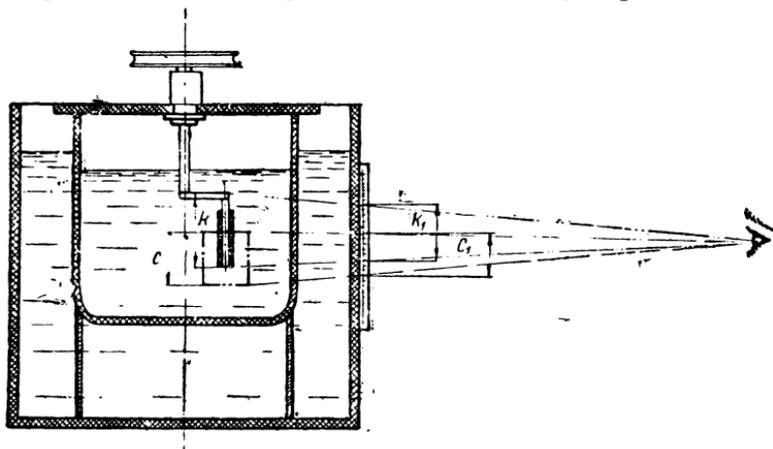


Рис. 5.

коленом кристаллоносца и верхней гранью кристалла. Линейку прикладывают к стенке бака термостата горизонтально—сначала таким образом, чтобы она совпадала с горизонтальным коленом кристаллоносца, а затем—с направлением оси a на верхней грани кристалла. Глаз для удобства расчетов помещается на таком расстоянии от кристаллизатора, чтобы кажущаяся длина горизонтального колена кристаллоносца была равна истинной (что возможно, так как цилиндрическая стенка кристаллизатора увеличивает горизонтальные размеры предметов). В этом случае отсчет по линейке для оси a непосредственно дает величину этой оси.

Когда кристалл мал, более точные результаты дает сравнение с диаметром трубки кристаллоносца. Этот диа-

метр промеряют непосредственно над верхней гранью кристалла (но не внутри кристалла).

Измерение кристалла вдоль оси b производится путем сравнения размера по оси b с диаметром трубки кристаллоносца. Полученный результат может контролироваться величиной оси a , так как соотношение размеров по этим осям приблизительно известно.

У кристаллов, заостренных по оси b (отсутствуют грани $\{010\}$), отношение $\frac{b}{a}$ лежит в пределах 1,55—1,80, обычно составляя 1,66—1,70. Оно тем больше, чем сильнее развиты грани $\{100\}$. Для кристаллов, у которых грани $\{010\}$ имеют заметную ширину, отношение $\frac{b}{a}$ ниже, составляя обычно 1,46—1,50. Практически можно считать для кристаллов первой категории $\frac{b}{a} = 1,7$ и второй категории $\frac{b}{a} = 1,5$.

Определение объема и веса кристалла. Объем кристалла в первом приближении находится по формуле: $V = \frac{abc}{2}$. Получаемая величина всегда значительно ниже истинной, так как данная формула предполагает, что основание кристалла имеет форму ромба с диагоналями, равными a и b . Для приближения к истинной величине полученное значение должно быть умножено на поправочный коэффициент V_1 , который тем выше, чем сильнее развиты грани $\{100\}$ и $\{010\}$.

Для кристаллов, заостренных по обеим горизонтальным осям a и b (что бывает редко), этот коэффициент $V_1 = 1,16$. Если кристалл заострен только по b , то в зависимости от развития граней $\{100\}$ коэффициент колеблется между 1,24—1,30. Практически его можно принять равным 1,25.¹ У кристаллов, притупленных по обеим осям a и b , V_1 лежит между 1,30—1,42. Практически можно считать $V_1 = 1,30$.

Вес кристалла (P) получается умножением его объема на удельный вес сегнетовой соли (1,77); $P = 1,77 VV_1$, или

¹ Коэффициент берется у нижнего предела своей возможной величины, потому что небольшая ошибка в сторону уменьшения вычисленного веса не влечет за собой вредных последствий. Вес кристалла служит исходной величиной при расчете снижения температуры. Если вычисленный вес завышен против истинного, то соответствующее ему снижение температуры может оказаться чрезмерным и повлечет за собой порчу кристалла или появление паразитов.

$P = 1,77 V_1 \cdot \frac{abc}{2}$. Перемножая все постоянные коэффициенты, имеем: если $V_1 = 1,25$, то $P = 1,11 abc$, а если $V_1 = 1,3$, то $P = 1,15 abc$.

15. ПРЕДЕЛ СКОРОСТИ НАРАСТАНИЯ. ЦЕЛЕСОБРАЗНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ БОЛЬШИХ КРИСТАЛЛИЗАТОРОВ

По мере роста кристалла концентрация раствора уменьшается, понижается степень пересыщения и замедляется скорость его роста. Чтобы поддержать эту скорость на достаточной высоте, необходимо по мере роста кристалла понижать температуру раствора. Отыскание правильного графика снижения температуры является задачей перво-степенной важности, особенно в условиях скоростного выращивания. Недостаточное или запоздалое снижение температуры без нужды замедляет скорость роста кристалла. Чрезмерное снижение температуры вызывает порчу кристалла — появление в нем включений маточного раствора, а при скоростном выращивании обычно ведет к появлению паразитов в растворе и заставляет прекратить опыт.

Авторы методов вращения, как правило, дают стандартный график снижения температуры на весь период роста кристалла или формулу, по которой можно этот график высчитать. Основной предпосылкой для подобных расчетов является допущение, что скорость роста граней по нормалям в течение всего периода роста остается постоянной. Определив скорость роста, характеризующую данный метод выращивания, вычисляют возможный вес кристалла на каждый день роста и рассчитывают снижение температуры, при котором количество вещества, освобождающегося из раствора, компенсировало бы вещество, отложившееся на кристалл, чтобы пересыщение раствора, выраженное в граммах пересыщающего вещества, оставалось неизменным.

Допущение о постоянстве скорости роста грани при постоянном пересыщении в свою очередь опирается на ряд лабораторных исследований второй половины прошлого и начала текущего века. Однако условия промышленного выращивания существенно отличаются от условий упомянутых лабораторных опытов. В последних выращивались сравнительно небольшие кристаллы из относительно больших объемов раствора, и для сохранения пересыщения не требовалось сколько-нибудь значительно снижать темпера-

туру в процессе роста. В промышленности же вес получаемых кристаллов составляет 0,5—1,5 кг и выше при начальном объеме раствора 2—4,5 л. В процессе роста имеет место понижение температуры порядка 10—12°. Перенос в эти условия результатов опытов не является оправданным. Наоборот, а priori можно ожидать, что скорость роста граней при одинаковых пересыщениях, но при разных температурах будет различной.

При пользовании медленными статическими методами, характеризующимися линейной скоростью нарастания граней порядка нескольких миллиметров в сутки и значительным начальным пересыщением, это обстоятельство не обращало на себя внимания. Правда, на практике вычисленный температурный режим обычно оказывался пригодным лишь на первых стадиях роста кристалла. По мере увеличения размеров кристалла в нем появлялись дефекты, для избежания которых в вычисленный график приходилось вносить коррективы в сторону его замедления. Однако причины этого явления не выяснялись.¹ При скоростном выращивании цикл роста сжат во времени, и изменение скорости нарастания граней по мере увеличения кристалла, если оно имеет место, должно проявляться значительно реже. Уже в методе Штернберга применение вычисленного графика оказалось возможным только в первые дни роста. Когда же кристалл достигает известной величины, вычисленное снижение температуры оказывается для него чрезмерным, и во избежание порчи граней приходится замедлять темп снижения по сравнению с графиком и соответственно уменьшать скорость роста.

Для метода эксцентричного вращения подобные расчеты оказались совершенно неприменимыми. Если вычислять возможный вес кристалла, экстраполируя начальные высокие скорости роста граней на несколько дней вперед, получаются цифры порядка 2 кг на пятые сутки роста и 9—10 кг на восьмые сутки. Однако такие скорости на практике реализовать не удастся. Выяснилось, что линейная скорость нарастания граней по мере увеличения кристалла замедляется, а суточный весовой прирост кристалла имеет неко-

¹ Одной из причин является значительное увеличение степени пересыщения раствора при снижении температуры по заранее вычисленному графику, вследствие постоянного отставания фактической скорости роста от расчетной.

торый предел. Если вести снижение температуры, не считаясь с существованием этого предела, то избыток освобождаемого вещества не усваивается кристаллом, а остается в растворе, увеличивая его пересыщение, и быстро ведет к массовому возникновению центров кристаллизации в растворе.

Какими причинами обусловлено существование предельного суточного весового прироста, еще не ясно. Установлено лишь, что он различен в разных условиях кристаллизации. Так, в кристаллизаторе, содержащем 4—4,5 л раствора, максимальный прирост, который можно выдерживать несколько дней без появления паразитов в растворе, составляет 220—270 г в сутки. В кристаллизаторе же, содержащем 7,5—9,0 л раствора, легко достигнуть прироста в 300—400 г в сутки. Однако без специальных опытов (поставить которые мы пока не имели возможности) нельзя решить, какие факторы здесь являются существенными. Быть может здесь играет роль само количество раствора, размешиваемого кристаллом, или главное значение имеет температура, при которой идет рост (одинаковое пересыщение при низких температурах дает меньшую скорость роста, чем при высоких).

Увеличение максимального суточного прироста с увеличением объема раствора обуславливает целесообразность применения больших кристаллизаторов. При разработке методики мы пользовались кристаллизаторами, содержащими 4,0—4,5 л раствора, но в дальнейшем перешли на 8—9-литровые. Последние мы и считаем рациональным рекомендовать производству. Кроме указанной причины, для этого имеется ряд других, не менее важных. Так, максимальный вес кристалла, который можно получить в первом кристаллизаторе, составляет около 1,7 кг, а во втором — около 3,5 кг. Выращивание больших кристаллов значительно выгоднее, чем мелких, так как время на подготовительные работы (около суток) и период, в течение которого весовой прирост мал (первые 3,0—3,5 суток роста), в обоих случаях одни и те же. Одновременное выращивание двух кристаллов на двойном кристаллоносце, о котором мы будем говорить ниже, особенно целесообразно в больших кристаллизаторах. Наконец, чем больше объем раствора, тем меньше может сказаться в процессе роста вредное влияние неизбежных погрешностей в определении температуры насыщения и вычислении V_{ag} и S' . Причина здесь та, что для получения кристаллов

одного и того же веса в малом и большом кристаллизаторе — в первом приходится производить гораздо большее снижение температуры, чем во втором. Например, имея соответственно 4 и 8 л раствора, насыщенного при 37°, чтобы получить кристалл весом в 1,5 кг, надо в первом случае снизить температуру на 10,7°, а во втором — только на 4,9°. Если вычисленная величина V_{aq} занижена по сравнению с истинной, то, по мере снижения температуры, в растворе создается неучитываемое избыточное пересыщение, которое может привести к нарушению равновесия раствора. Это пересыщение, выраженное в градусах, в первом случае будет больше, чем во втором.

16. ТЕМПЕРАТУРНЫЙ РЕЖИМ РОСТА

Из сказанного в предыдущем разделе следует, что при выработке температурного режима скоростного выращивания нельзя исходить только из скоростей нарастания граней, считая их неизменными. Приходится учитывать найденное из опыта замедление скорости роста граней и существование предела суточного весового прироста.

Будем различать индивидуальный режим роста, групповой и стандартный.

Под индивидуальным режимом будем понимать такой, который мы устанавливали для данного кристалла в процессе роста, исходя из темпов его роста. Снижение температуры производится по расписанию, вычисленному на каждый день с учетом весового прироста за истекшие сутки и ожидаемого прироста на предстоящие сутки.

Групповой режим такой, при котором выращивание ведется одновременно в группе кристаллизаторов, содержащих равные количества раствора одинакового состава. Эти кристаллизаторы находятся в общем водяном или воздушном термостате. Снижение температуры вычисляется как при индивидуальном выращивании, но исходные данные для вычислений (прирост кристалла, понижение температуры насыщения раствора) получают из наблюдений за ростом кристалла в каком-либо одном кристаллизаторе из числа входящих в данную группу.

Стандартный режим вычисляется заранее, исходя из объема имеющихся кристаллизаторов, некоторой определенной температуры насыщения раствора и эмпирически найденных темпов роста кристалла. Снижение температуры

производится по раз навсегда установленному графику, без обмера кристаллов в процессе роста и связанных с этим вычислений.

Индивидуальный режим

Выращивание кристаллов на индивидуальном температурном режиме ведется при исследовательских и производственно-экспериментальных работах. Индивидуальный режим является основой группового и стандартного. Поэтому на нем остановимся подробно.

Индивидуальный режим может быть спокойный и форсированный. При спокойном режиме снижение температуры в течение суток производится так, чтобы компенсировать понижение пересыщения, получившееся за истекшие сутки. При этом не принимается во внимание, что рост кристалла продолжается и пересыщение продолжает падать. При форсированном режиме учитывается не только падение пересыщения, фактически имеющее место к очередному моменту производства расчета, но и то, которое может быть в течение ближайших суток. Для этого делается допущение о возможном линейном приросте кристалла по осям и вычисляется ожидаемый вес кристалла.

При спокойном режиме пересыщение к концу каждой суток роста ниже, чем в начале роста; при форсированном оно обычно почти равно начальному и может быть даже выше, если фактический рост кристалла отстает от ожидаемого. Неосторожное форсирование роста может привести к чрезмерному повышению пересыщения и появлению паразитов в растворе. Спокойный режим гарантирует от этой опасности. Однако вести выращивание на спокойном режиме до конца нецелесообразно, так как рост кристалла, когда он достигает крупных размеров, значительно замедляется при этом против возможного. Существенную роль играет также то обстоятельство, что одной и той же величине пересыщения (в градусах) при низких температурах отвечает меньшая скорость роста, чем при высоких. Чем больше объем раствора, тем ближе оптимальный режим роста к спокойному.

Начальная скорость роста кристалла очень сильно зависит от степени пересыщения. Соответствующие цифры нами определены лишь приблизительно. Более точное определение требует прецизионной аппаратуры и установления температуры насыщения, по крайней мере, до $0,05^{\circ}$.

Приводим данные о суточной скорости роста кристалла вдоль оси b (в обе стороны) при разных пересыщениях.

Пересыщение в градусах (переохлаждение)	Скорость роста (см/сутки)
1,0	1,0
1,2	1,5
1,3	1,8
1,4	2,0
1,5	2,2
1,7	2,4
2,0	3,0

Эти цифры относятся к небольшим кристаллам, растущим при температуре $36-37^\circ$ в условиях нашего метода. Температурам на 5° ниже соответствуют скорости в 1,5—2 раза меньшие.

Скорость роста по оси b взята в качестве сравниваемой величины потому, что она меньше других зависит от облика кристалла. И в вытянутых, и в уплощенных кристаллах скорость роста по b при данном пересыщении одна и та же. Поэтому, между прочим, выгодно стремиться к получению удлиненных кристаллов, дающих рекордные скорости роста (в весовом выражении).

Оптимальными начальными условиями следует считать температуру насыщения раствора около $37-38^\circ$ и пересыщение около $1,5-1,7^\circ$. Если температура насыщения определена правильно и, следовательно, заданное пересыщение имеет указанную величину, то кристалл с самого начала имеет хорошую скорость роста, и его можно вести на спокойном режиме, пока он не достигнет больших размеров. Если пересыщение ниже указанного, то рост приходится форсировать с самого начала. Скорость роста надо увеличивать постепенно, осторожно. Наконец, чрезмерно высокое начальное пересыщение обычно ведет к срыву опыта вследствие появления паразитов.

По мере увеличения кристалла и понижения температуры роста приходится несколько повышать пересыщение во избежание чрезмерного замедления роста. При 30° раствор выдерживает пересыщение порядка $2,3^\circ$; при 27° — порядка 3° и при 22° — порядка $4,0-4,5^\circ$. Скорость роста при этом, несмотря на высокое пересыщение, ниже начальной.

Расчет температурного режима при форсированном росте иллюстрируем примером.

Кристалл № 47

Исходные данные: $t_{\text{нас}} = 37,3^\circ$; $V_p = 7,550 \text{ л.}$
 Вычисленный состав раствора: воды — 3,46 л; сегнетовой соли — 7,24 кг.

Данные для расчета: $t^2 = 1391$; $S' = 8,31$;
 $1,2 V_{aa} = 4,16$.

9/VII 1943 г. 6^{00} — поставлен зародыш при температуре раствора $40,5^\circ$.

9^{00} — установилась намеченная температура роста $35,5^\circ$ (пересыщение $1,8^\circ$).

$14^{00} - t = 35,5^\circ$, включено вращение.

Начало роста

10/VII 1943 г. 9^{00} . $t = 35,5^\circ$. Размеры кристалла:

$c = 2,0 \text{ см}$ (вниз от уреза трубки кристаллоносца — $1,3 \text{ см}$); $b = 2,2 \text{ см}$; $a = 1,8 \text{ см}$.

11/VII 1943 г. 9^{00} . $t = 35,5^\circ$; $c = 4,1 \text{ см}$; $b = 4,5 \text{ см}$; $a = 3,2 \text{ см}$; $P_{1,25} = 66 \text{ г.}^1$ Прирост за сутки:

$c - 2,1 \text{ см}$; $b - 2,3 \text{ см}$; $a - 1,4 \text{ см}$.

Новая температура насыщения раствора (вычисляется по формуле E , стр. 49): $t_{\text{нас}} = 37,1^\circ$. Пересыщение — $1,6^\circ$.

Рост на спокойном режиме мы будем иметь, если снизим температуру на $0,2^\circ$, доведя, таким образом, пересыщение до прежней величины $1,8$. Желая форсировать рост, мы вычисляем размеры, которые будет иметь кристалл к концу суток ($12/\text{VII}$, 9^{00}), и соответствующую температуру насыщения раствора. Считая, что прирост по осям будет такой же, как за истекшие сутки, ожидаем следующие размеры: $c - 6,2 \text{ см}$; $b - 6,8 \text{ см}$; $a - 4,6 \text{ см}$; $P_{1,25} = 215 \text{ г}$; $t_{\text{нас.}} - 36,6^\circ$. Чтобы пересыщение сохранило первоначальную величину ($1,8^\circ$), надо к концу расчетных суток снизить температуру до $36,6 - 1,8 = 34,8^\circ$, т. е. на $35,5 - 34,8 = 0,7^\circ$. Снижение производим в несколько приемов, через равные интервалы времени, каждый раз на $0,2 - 0,1^\circ$.

12/VII. 9^{00} . — $t = 34,5^\circ$; $c = 6,5 \text{ см}$; $b = 6,7 \text{ см}$; $a = 4,5 \text{ см}$;
 $P_{1,25} = 217 \text{ г}$; $t_{\text{нас}} = 36,6^\circ$; пересыщение $1,8^\circ$. Прирост за сутки: $c - 2,4 \text{ см}$; $b - 2,2 \text{ см}$; $a - 1,3 \text{ см}$;
 $P - 152 \text{ г}$.

¹ $P_{1,25}$ — вес кристалла, вычисленный по формуле: $P_{1,25} = 1,11 abc$ (стр. 61).

Чтобы вести в дальнейшем рост спокойно, надо ближайшие сутки воздерживаться от снижения температуры или понизить ее на $0,2\text{--}0,3^\circ$, учитывая, что при понижении температуры роста пересыщение может быть несколько повышено.

Чтобы вести рост форсированно, снова прибавляем к размерам кристалла по осям фактический прирост за истекшие сутки и повторяем вычисление. Ожидается через сутки (13/VII. 9^{00}): $c\text{—}8,9\text{ см}$; $b\text{—}8,9\text{ см}$; $a\text{—}5,8\text{ см}$; $P_{1,25}\text{—}506\text{ г}$; $t_{\text{нас}} = 35,6^\circ$. Надо снизить температуру до $35,6\text{—}1,8 = 33,8^\circ$, т. е. на $34,8\text{—}33,8 = 1,0^\circ$. Снижение производим пять раз в течение суток: каждый раз на $0,2^\circ$.

13/VII. 9^{00} : $t = 33,8^\circ$; $c = 8,2\text{ см}$; $b = 8,7\text{ см}$; $a = 5,6\text{ см}$; $P_{1,25} = 443\text{ г}$; $t_{\text{нас}} = 35,8^\circ$; пересыщение $\text{—}2,0^\circ$. Прирост за сутки: $c\text{—}1,7\text{ см}$; $b\text{—}2,0\text{ см}$; $a\text{—}1,1\text{ см}$; $P\text{—}226\text{ г}$.

Как видим, пересыщение раствора повысилось вследствие отставания фактической скорости роста от планируемой. Такое повышение пересыщения, если оно достигает большой величины, представляет опасность, которой следует остерегаться при ведении кристаллизации на форсированном режиме.

Дальше ведем расчет аналогично предыдущему. Ожидаем на 14/VII. 9^{00} : $c\text{—}9,9\text{ см}$; $b\text{—}10,7\text{ см}$; $a\text{—}6,7\text{ см}$; $P_{1,25}\text{—}785\text{ г}$; $t_{\text{нас}} = 34,7^\circ$. Снизить до $34,7\text{—}1,8 = 32,9^\circ$, т. е. на $33,8\text{—}32,9 = 0,9^\circ$. Снижаем в пять приемов на $0,1^\circ$, $0,2^\circ$, $0,2^\circ$, $0,2^\circ$, $0,2^\circ$.

14/VII. 9^{00} : $t = 32,9^\circ$; $c\text{—}9,8\text{ см}$; $b\text{—}10,5\text{ см}$; $a\text{—}6,6\text{ см}$. $P_{1,25} = 755\text{ г}$; $t_{\text{нас}} = 34,8^\circ$. Пересыщение $\text{—}1,9^\circ$. Прирост за сутки: $c\text{—}1,6\text{ см}$; $b\text{—}1,8\text{ см}$; $a\text{—}1,0\text{ см}$; $P\text{—}312\text{ г}$. Ожидаем на 15/VII. 9^{00} : $c\text{—}11,4\text{ см}$; $b\text{—}12,3\text{ см}$; $a\text{—}7,6\text{ см}$; $P_{1,25}\text{—}1180\text{ г}$; $t_{\text{нас}} = 33,3^\circ$. Снижаем температуру роста до $33,3\text{—}1,8 = 31,5^\circ$, т. е. на $32,9\text{—}31,5 = 1,4^\circ$. Снижаем в 5—7 приемов: на $0,2\text{—}0,3^\circ$ каждый раз.

15/VII. 9^{00} : $t = 31,5^\circ$; $c\text{—}10,7\text{ см}$; $b\text{—}12,6\text{ см}$; $a\text{—}7,5\text{ см}$. $F_{1,25} = 1120\text{ г}$; $t_{\text{нас}} = 33,5^\circ$; пересыщение $2,0^\circ$. Прирост за сутки: $c\text{—}0,9\text{ см}$; $b\text{—}2,1\text{ см}$; $a\text{—}0,9\text{ см}$; $P\text{—}365\text{ г}$. Ожидаем на 16/VII. 9^{00} : $c\text{—}11,6\text{ см}$; $b\text{—}14,7\text{ см}$; $a\text{—}8,4\text{ см}$; $P_{1,25} = 1590\text{ г}$; $t_{\text{нас}} = 31,8^\circ$. Снижаем до $31,8\text{—}1,8 = 30,0^\circ$, т. е. на $31,5\text{—}30,0 = 1,5^\circ$. Снижение производим в 5—7 приемов: по $0,3\text{—}0,2^\circ$.

16/VII. 9⁰⁰: $t = 30,0^\circ$; $c = 11,6$ см; $b = 13,9$ см; $a = 8,1$ см; $P_{1,25} = 1450$ г; $t_{\text{нас}} = 32,3^\circ$. Пересыщение $-2,3^\circ$. Прирост за сутки: $c = 0,9$ см; $b = 1,3$ см; $a = 0,6$ см; $P = 330$ г.

Очевидно, достигнут предел суточного весового прироста. Избыток вещества остается в растворе и увеличивает пересыщение. Режим роста на следующие дни надо задавать, исходя не из линейного прироста по осям, а непосредственно из весового прироста, принимая последний равным 330—350 г. в сутки и поддерживая пересыщение примерно на одном уровне.

В целях эксперимента мы пытались и дальше форсировать рост данного кристалла. Ожидаем на 17/VII. 9⁰⁰: $c = 12,5$ см; $b = 15,2$ см; $a = 8,7$ см; $P_{1,25} = 1830$ г; $t_{\text{нас}} = 30,8^\circ$. Увеличиваем пересыщение до $2,5^\circ$. Для этого надо снизить температуру до $30,8^\circ - 2,5^\circ = 28,3^\circ$, т. е. на $30,0^\circ - 28,3^\circ = 1,7^\circ$.

17/VII. 8⁰⁰: при $t = 28,3^\circ$ в растворе появились многочисленные мелкие кристаллики. Откачиваем раствор и извлекаем кристалл. Непосредственные измерения дают по осям: $c = 12,4$ см; $b = 14,9$ см; $a = 8,6$ см. Вычисленные $P_{1,25} = 1760$ г; $t_{\text{нас}} = 31,1^\circ$; пересыщение $-2,8^\circ$. Измеренное $P = 1848$ г, откуда $t_{\text{нас}} = 30,8^\circ$ и пересыщение $-2,4^\circ$.

Групповой режим

В производственных условиях, когда одновременно выращивается несколько десятков, а может быть и сотни кристаллов, нецелесообразно вести выращивание в индивидуальных термостатах, каждый из которых должен быть оборудован своей нагревательной, терморегулирующей и измерительной аппаратурой. Одновременное наблюдение за большим количеством приборов затруднительно, а расчет температурного режима для каждого прибора в отдельности вообще невозможен, так как он занимает 30—45 минут в день на каждый кристаллизатор. В условиях крупномасштабного производства, как это принято и сейчас на соответствующих заводах, выращивание должно вестись в группе кристаллизаторов, находящихся в одном общем термостате—водяном или лучше воздушном („комната-термостат“) на общем температурном режиме. Необходимым требованием при этом является по возможности полная тождественность

условий роста во всех кристаллизаторах. Для этого все пункты комнаты термостата, в которых помещаются кристаллизаторы, должны иметь одинаковую температуру. Раствор для всех кристаллизаторов готовится в одной общей ванне и тщательно перемешивается, чтобы достигнуть полной однородности. Во всех кристаллизаторах заливаются равные порции раствора. Концентрация либо определяется в отдельной пробе, либо предварительно доводится до желаемой величины путем длительного вымешивания раствора с пудрой сегнетовой соли при заданной температуре. Зародыши в кристаллоносцах должны быть возможно одинаковыми по величине и форме и т. д.

Если все эти требования выполнены, представляется возможным вести рост всех кристаллов на общем температурном режиме. Однако и в этом случае рост всех кристаллов не будет в точности одинаковым. Вследствие разных случайных причин одни кристаллы растут несколько быстрее, другие — медленнее. Режим роста вычисляется тем же методом, который описан выше для индивидуального кристаллизатора. Данные для вычисления режима получают путем наблюдений и замеров на каком либо одном кристалле. В качестве такого кристалла надо выбирать один из тех, которые растут медленнее других. Этот режим будет несколько (незначительно) замедлять рост тех кристаллов, которые почему либо имели более высокую начальную скорость роста.

Если, наоборот, вычислять режим по одному из более быстро растущих кристаллов, то в части кристаллизаторов вещество, освобождающееся понижением температуры, не будет полностью усваиваться кристаллом. Результатом может явиться чрезмерное увеличение пересыщения и преждевременный обрыв роста некоторых кристаллов.

Стандартный режим

При правильно налаженном технологическом процессе представляется возможным вообще избежать вычислений во время роста кристаллов и вести снижение температуры по составленному раз навсегда расписанию. Необходимым требованием при этом является не только тождественность условий роста кристаллов в пределах одной партии (как при групповом выращивании), но и полная идентичность растворов разных партий в отношении состава и концент-

рации. Желательно соль, применяющуюся для приготовления растворов, подвергать предварительной очистке перекристаллизацией. Идентичность растворов в отношении концентрации достигается длительным выдерживанием каждой партии раствора в термостате при непрерывном размешивании и многократном добавлении пудры сегнетовой соли, чтобы удалить из раствора вещество, избыточное сверх насыщения при данной температуре.

Оптимальная исходная температура насыщения для стандартного режима лежит около $37 - 37,5^\circ$. Чтобы выработать такой режим, надо провести несколько опытов индивидуального и группового выращивания в кристаллизаторах соответствующего объема. Стандартный режим не может быть режимом максимальной или близкой к максимальной скорости роста. Пересыщение при нем не должно приближаться к предельной величине, чтобы возможные случайные колебания не приводили к выпадению кристаллической мелочи и к обрыву роста кристалла.

Приводим один из возможных вариантов режима для следующих условий кристаллизации: $t_{\text{нас}} = 37,5^\circ$; объем раствора в каждом кристаллизаторе: $V_p = 7$ л; горизонтальное колено кристаллоносца 5 см; число оборотов в минуту—60. Начальная температура роста $36,0^\circ$. Снижение температуры в течение каждых суток роста: 1-е сутки— 0° ; 2-е сутки— $0,2^\circ$; 3-и сутки— $0,3^\circ$; 4-е сутки— $0,5^\circ$; 5-е сутки— $0,7^\circ$; 6-е сутки— $0,7^\circ$; 7-е сутки— $1,0^\circ$; 8-е сутки— $1,0^\circ$; 9-е сутки— $1,0^\circ$; 10-е сутки— $1,2^\circ$; 11-сутки— $1,2^\circ$; 12-е сутки— $1,2^\circ$. Общее снижение температуры в течение 12 суток составляет 9° ; кристалл за это время достигает веса 2 кг.

Этот режим не является оптимальным. Повидимому, возможен безопасный рост кристаллов и на более жестких режимах, дающих более высокие скорости роста. Мы не ставили себе задачей разработку таких режимов, имеющих совершенно частное значение. В каждом конкретном случае, исходя из объема имеющихся кристаллизаторов и других условий, легко подобрать соответствующий режим.

17. ДВОЙНОЙ КРИСТАЛЛОНОСЕЦ

Метод эксцентричного вращения, при котором кристалл вынесен в сторону от оси вращения, позволяет поместить на одном кристаллоносце два или даже больше зародышей с тем, чтобы в кристаллизаторе одновременно росли не-

сколько кристаллов. Закончив разработку метода в том виде, как он изложен выше, мы перешли к опытам с двойным кристаллоносителем, изображенным на рис. 6, б. Первые же опыты показали, что каждый из кристаллов при этом растет так, как если бы он находился один в кристаллизаторе. Двойной кристаллоносец позволяет значительно увеличить получаемую из кристаллизатора продукцию кристаллов в весовом выражении.

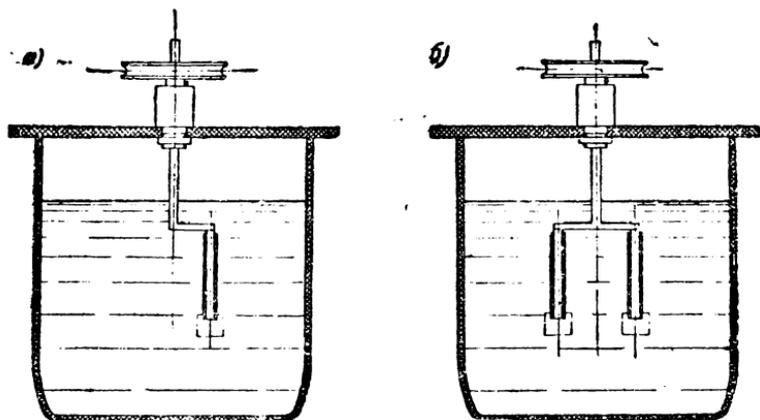


Рис. 6.

Производственный эффект от двойного кристаллоносца тем выше, чем больше объем используемого раствора. Поясним сказанное примером. Из четырех литров раствора можно извлечь снижением температуры на 12° около 1,7 кг сегнетовой соли. Одиночный кристалл такого веса получается в течение 9 суток роста плюс одни сутки на подготовительные операции, всего в 10 суток. Половинного веса — 850 г — такой кристалл достигает за 5 суток роста при снижении температуры на $5,5^{\circ}$. На двойном кристаллоносце в том же растворе снижение температуры на 12° дает два кристалла по 850 г, но эти кристаллы вырастают не за 5, а за 6 суток роста, так как часть времени они растут при более низкой температуре, чем одиночный кристалл того же веса. С подготовительными операциями имеем 7 суток, против 10 суток для одиночного кристалла.

Если кристаллизатор содержит 8 л раствора, то из него можно получить при том же снижении температуры до 3,5 кг сегнетовой соли. Кристалл такого веса может вырасти за 15 суток роста (нами кристаллы таких размеров не выращивались; мы получили до 2,4 кг в течение 10 суток роста), с подготовительными операциями — 16 суток. Половинного веса — 1750 г — такой кристалл достигает за 8 суток. На двойном кристаллоносце два кристалла по 1750 г получаются (считая с подготовительными операциями) за 10 суток, против 16 суток для одиночного кристалла.

Технологический процесс выращивания кристаллов на двойном кристаллоносце почти не отличается от обычного. Оба зародыша должны быть одинаковы по величине и одинаково правильно ориентированы. Эксцентриситет кристаллоносца, равный 5 см дает между центрами кристаллов расстояние в 10 см. При правильной ориентировке зародышей это расстояние достаточно для того, чтобы на кристаллоносце могли поместиться, не мешая друг другу, два кристалла весом по 2,0—2,2 кг каждый.

Как правило, оба кристалла — „близнецы“ — оказываются почти одинаковыми как по размерам, так и по облику. Однако эта близость не столь совершенна, как это можно было бы ожидать. Разница в 0,5—1,0 см в линейных размерах и в 100—150 г по весу — обычна. Иногда без видимых причин один кристалл все время растет медленнее другого. Особенно резко это проявляется у кристаллов, выращенных медленно при малом пересыщении. Например, два небольших кристалла № 48 А и В через сутки после начала роста имели в пределах точности измерения одинаковые размеры: $c = 1,0$ см; $b = 1,8$ см; $a = 1,2$ см. Для каждых последующих суток приводим размеры суточного прироста по осям для каждого кристалла в отдельности.

Вторые сутки.	Кристалл А:	$c = 0,8$ см;	$b = 0,7$ см;	$a = 0,6$ см.
	В:	$c = 0,9$ „	$b = 1,2$ „	$a = 0,6$ „
Третьи сутки	А:	$c = 1,4$ „	$b = 1,6$ „	$a = 0,8$ „
	В:	$c = 2,2$ „	$b = 2,4$ „	$a = 1,0$ „
Четвертые сутки	А:	$c = 1,2$ „	$b = 1,4$ „	$a = 1,2$ „
	В:	$c = 1,6$ „	$b = 1,8$ „	$a = 1,5$ „
Пятые сутки	А:	$c = 2,0$ „	$b = 1,5$ „	$a = 0,4$ „
	В:	$c = 1,7$ „	$b = 1,9$ „	$a = 0,7$ „
Шестые сутки	А:	$c = 1,0$ „	$b = 1,8$ „	$a = 1,1$ „
	В:	$c = 1,0$ „	$b = 1,4$ „	$a = 0,6$ „

Окончательные (непосредственно измеренные) размеры кристаллов:

A: $c = 7,45$ см; $b = 9,0$ см; $a = 5,35$ см; вес 430 г.
B: $c = 8,5$ „ $b = 10,1$ „ $a = 6,15$ „ вес 634 г.

Применявшийся кристаллоносец в других опытах давал попарно одинаковые кристаллы.

Вычисление температурного режима для двух кристаллов почти так же просто, как и для одного. Размеры по осям, приrost и вес определяется для каждого кристалла в отдельности. Затем веса обоих кристаллов складываются и по общему весу находят температуру насыщения раствора. Для примера приведем выписку из дневника кристалла № 50 А и В.

Исходные данные: $V_p = 8,35$ л; $t_{\text{нас}} = 37,6^\circ$; $t^2 = 1413,76^\circ$;
 $1,2V_{aq} = 4,76$ л.

Вращение включено 20/VIII. 0° . Начальная температура роста $t = 36,1^\circ$ 23/VIII. 9° . $t = 33,5^\circ$

A: $c - 8,6$ см; $b - 8,0$ см; $a - 5,2$ см; $P_{1,25} = 397$ г.

Приrost $c - 1,6$ см; $b - 1,5$ см; $a - 1,2$ см; $P_{1,25} = 197$ г.

B: $c - 9,2$ см; $b - 9,0$ см; $a - 5,2$ см; $P_{1,25} - 476$ г.

Приrost $c - 2,2$ см; $b - 2,0$ см; $a - 1,0$ см; $P - 248$ г.

$\Sigma P = 873$ г; общий суточный приrost $\Delta \Sigma P = 445$ г,
 $t_{\text{нас}} = 35,0^\circ$; пересыщение $-1,5^\circ$.

Ожидается на 24 VIII. 9° :

A $c - 10,2$ см; $b - 9,4$ см; $a - 6,4$ см; $P_{1,25} - 688$ г.

B: $c - 10,8$ см; $b - 10,5$ см; $a - 6,4$ см.

(ожидаемый линейный приrost для обоих кристаллов принимаем один и тот же, равный приrostу более медленно растущего кристалла): $P_{1,25} - 780$ г; $\Sigma P - 1468$ г; $t_{\text{нас}} - 33,0^\circ$.
Снизит температуру до $33,0 - 1,5 = 31,5$, т. е. на $33,5 - 31,5 = 2,0^\circ$.

Геометрическая форма кристаллов сегнетовой соли делает возможным применение также тройного кристаллоносца, у которого горизонтальные колена направлены под углом 120° друг к другу. Если зародыши ориентированы правильно (ось a по направлению горизонтального колена), то кристаллы могут достигнуть больших размеров, не приходя в соприкосновение друг с другом. Нами тройной кристаллоносец испытан лишь в небольшом числе опытов.

Кристаллоносец на четыре и большее число зародышей возможен лишь при удлинённых против нормального горизонтальных коленах, что по ряду соображений не является желательным.

18. ВОЗМОЖНЫЕ ИСТОЧНИКИ „ПАЗАРИТОВ“ И МЕРЫ БОРЬБЫ С НИМИ

Пересыщенный раствор, в котором ведется выращивание, находится в неустойчивом состоянии. Микроскопические кристаллические частицы сегнетовой соли, попадающие в этот раствор извне или возникающие в силу тех или иных причин в нем самом, имеют все возможности для дальнейшего роста. Если не принимать специальных мер предосторожности, в кристаллизаторе всегда будет находиться, помимо основного кристалла, большое число таких добавочных кристаллов—паразитов, лежащих на дне или носящихся в растворе. Если эти кристаллы не приросли ко дну, они увлекаются движением раствора. При трении их о дно и стенки сосуда и при столкновении между собой возникают новые центры кристаллизации. Таким образом процесс идет лавинообразно, в течение короткого времени (несколько часов) раствор оказывается переполненным паразитами, и рост основного кристалла в этом случае приходится прекращать, так как микроскопические кристаллики, лежа на нем в параллельном положении, прирастают и дают начало слоям более толстым, чем обычные, и содержащим включения маточного раствора. Даже одиночные, приросшие ко дну паразиты крайне не желательны, так как они замедляют рост основного кристалла при заданном температурном режиме, а дорастая до него заставляют прекратить выращивание раньше времени.

Предохранение раствора от попадания зародыша извне достигается методом асептики и антисептики. На всех стадиях процесса должна соблюдаться полная чистота. Растворы должны быть гарантированы от попадания в них даже единичных микроскопических пылинок сегнетовой соли из воздуха. Поэтому в помещении, где производится выращивание, не допускаются никакие операции с сегнетовой солью или открытыми растворами (перекристаллизация, фильтрование). Надо иметь также в виду, что мелкие частицы посторонних твердых веществ также нежелательны в растворе, так как они своим присутствием понижают предел

допустимого пересыщения и способствуют образованию зародышей в растворе. Кристаллизаторы, кристаллоносцы и крышки немедленно после освобождения от раствора должны тщательно обмываться большим количеством горячей воды и храниться в закрытом виде. Обмывание следует повторять несколько раз перед постановкой кристаллизатора. Фильтры после употребления надо прополаскивать и также предохранять от пыли. При фильтровании фильтр должен быть всегда обращен к кристаллизатору с фильтратом одной и той же стороной.

Кристаллизатор особенно тщательно должен промываться горячей водой перед заливкой раствором, если внутри его на дне или в стенках имеются изъяны, так как кристаллические зародыши, находящиеся в углублениях, очень трудно растворить до конца. Вообще кристаллизатор с изъянами или царапинами внутри должен быть при первой возможности заменен другим, так как вообще наличие острых краев и выступов облегчает образование зародышевых кристаллов и снижает предел допустимого пересыщения.

Замена крышки с мешалкой крышкой с кристаллоносцем должна производиться возможно быстрее, особенно если концентрация раствора высока и температура помещения значительно ниже температуры раствора. Хотя температура раствора в целом при этом выше температуры насыщения, но открывание вызывает местное охлаждение на поверхности раствора. Если при этом в раствор попадут зародыши из воздуха или будут внесены с кристаллоносцем, они могут дать начало паразитам. Последние будут сначала плавать на поверхности раствора, а по достижении более крупных размеров опустятся на дно.

Зародыш кристалла, вводимый в раствор, сам может явиться источником паразитов. Вообще, одно присутствие в растворе растущего кристалла сильно уменьшает пределы допустимого пересыщения. Если кристалл неподвижен и раствор не размешивается, то при сильном пересыщении восходящие концентрационные потоки увлекают с собой субмикроскопические зародыши, возникающие в непосредственной близости от кристалла, и последние получают самостоятельное существование. Слишком быстрое движение кристалла при высоком пересыщении приводит к аналогичным результатам.

Зародыш вводится в раствор, когда последний перегрет выше температуры насыщения. Первое время он раство-

ряется. Если зародыш представляет собой призму, вырезанную из большого кристалла и не подвергнутую дальнейшей обработке, то его растворение идет особенно интенсивно. Наблюдение показало, что при этом от ребер зародыша иногда отделяются тонкие кристаллические иглы, которые опускаются на дно и дают там начало паразитам, лежащим как раз под кристаллом. Такие паразиты никогда не образуются, если в качестве зародыша берут естественный кристаллик с неповрежденными гранями, или если обычный зародыш, смонтированный на кристаллоносце, предварительно наращивается в отдельном кристаллизаторе до тех пор, пока он не покроется обычным для сегнетовой соли комплексом граней.

Однако появления паразитов, образующихся указанным путем, можно избежать и более простым способом, а именно—зародыш, после того как он замонтирован в кристаллоносце, слегка обтачивают на мокрой тряпочке так, чтобы ребра его закруглились и неровности на гранях изгладись. Зародыш, обработанный таким способом, имеет на своей поверхности тонкую кристаллическую пыль, для удаления которой его непосредственно перед погружением в раствор на мгновение опускают в теплую воду.

Если в помещении холодно, температура раствора высока, а зародыш имеет значительные размеры, то при погружении его в раствор возможно появление трещин. Растрескиванию всегда сопутствует отрыв микроскопических частиц и через несколько часов появление паразитов. Поэтому при указанных условиях следует прогревать зародыши в теплом воздухе до температуры кристаллизатора, либо уменьшать размеры зародыша, придавая ему форму пологого купола, слегка выступающего над нижним концом кристаллоносца. Последнее, однако, невыгодно, так как удлиняет общий срок роста кристалла.

Борьба с появлением паразитов значительно упрощается, если кристаллизация ведется в „комнате-термостате“. Ряд факторов, способствующих их возникновению, при этом отпадает. Например, устраняется возможность образования зародышей на поверхности раствора при введении кристаллоносца, так как в это время воздух в комнате, как и раствор, нагрет выше температуры насыщения последнего. Также исключается возможность растрескивания зародыша при погружении в раствор, обусловленная разницей температур. Последнее обстоятельство позволяет применять

в „комнате-термостате“ более крупные зародыши, что ускоряет сроки получения больших кристаллов.

Растрескивание, сопровождающееся появлением паразитов, может иметь место и в процессе роста кристалла.

Оплавленный растворением зародыш в начале регенерации покрывается мутным веществом со включениями маточного раствора. Только когда кристалл примет форму многогранника с обычными для данных условий гранями, он начинает покрываться однородным прозрачным веществом. На границах мутного и прозрачного вещества создаются механические напряжения, которые при дальнейшем росте кристалла реализуются в виде трещин, начинающихся от мутной части кристалла и идущих к его поверхности. Трещины могут появиться не сразу, а когда кристалл достигнет некоторой величины, примерно, через 10—12 часов после начала роста. Чтобы избежать появления этих трещин, надо выдержать кристалл без вращения, пока не закончится регенерация и кристалл не покроется слоем прозрачного вещества толщиной около 1 мм. Обычно для этого достаточно 3—4 часов, считая от того момента, когда в кристаллизаторе установится температура роста. Чем больше размеры зародыша и чем выше пересыщение, тем более толстый слой прозрачного вещества надо нарастить на кристалле, прежде чем включать вращение.

Если латунная трубка кристаллоносца не заключена в резиновую и кристалл непосредственно обрастает металл, трещины могут появиться на последних этапах роста, когда температура в кристаллизаторе будет снижена на несколько градусов. В данном случае причиной появления трещин является разность температурных коэффициентов расширения сегнетовой соли и металла трубки. Нижний конец резиновой трубки должен быть точно на уровне нижнего конца вертикального колена кристаллоносца или на доли миллиметра ниже его. Край резиновой трубки надо делать совершенно ровным, в противном случае трещины в кристалле могут появиться при обрастании им трубки.

Плавное вращение кристалла в растворе, временное выключение вращения и ускорение его в некоторых пределах не представляет опасности. Следует остерегаться лишь вибрации кристаллоносца во время вращения. Кристаллоносец может вибрировать при наличии заметного люфта в подшипнике. Сильная вибрация вызывает разбрасывание от кристалла субмикроскопических зародышей,

возникающих около него. Массовое появление центров кристаллизации в растворе через несколько часов после начала вибрации неизбежно.

В заключение укажем, что для приготовления растворов надо применять чистую соль и дистиллированную воду по той причине, что примеси в растворе, как правило, снижают предел возможного пересыщения раствора и облегчают возникновение устойчивых центров кристаллизации.

Кроме того, как показывают опыты, примеси способствуют образованию трещин в кристаллах.

19. РАЗРАБОТКА СКОРОСТНЫХ МЕТОДОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДРУГИХ ВЕЩЕСТВ

В основе изложенного здесь метода скоростной кристаллизации сегнетовой соли лежат общие представления о характере роста кристаллов и механизме образования в них включений маточного раствора. Эти представления развиты О. М. Аншелесом, наблюдавшим под микроскопом рост кристаллов гипосульфита и изучавшим штриховатость граней ряда природных и лабораторных кристаллов. Эти представления не относятся специально к какому-либо одному веществу, а, повидимому, имеют общий характер. Их справедливость подтверждается успешными результатами, полученными для сегнетовой соли. Есть все основания ожидать, что приемы, с помощью которых в кратчайший срок выращивают крупные однородные кристаллы сегнетовой соли, дадут аналогичный эффект, если их применить к другим веществам, растворимость которых является функцией температуры и растворы которых могут выдерживать значительное пересыщение.

Некоторое различие в условия кристаллизации разных веществ вносит форма кристаллов. У кристалла в сегнетовой соли грань c {001} является одной из наиболее быстро нарастающих граней из числа присутствующих на кристалле. В то же время по причинам, указанным на стр. 33, эта грань не зарастает, а, наоборот, несмотря на значительную скорость роста, является самой крупной гранью кристалла. Быстрый рост при большой площади грани влечет за собой в обычных условиях кристаллизации обеднение раствора у средних частей грани и, как следствие, включения маточного раствора в кристалле. Поэтому-то кристаллы сегнетовой соли, быстро выращенные в статических условиях, как правило, обнаруживают структуру песочных часов,

обусловленную включениями в пирамиде роста формы $\{001\}$. Вращение кристалла вокруг его вертикальной оси (метод Штернберга), как мы видели, не вносит радикального улучшения в условия питания грани (001) . Только эксцентричное вращение, заставляя эту грань скользить в растворе, создает для нее условия энергичного омывания и обуславливает отсутствие включений при быстром росте. Сегнетова соль явилась особенно благодарным объектом для данного метода еще и потому, что ее кристаллы имеют обтекаемый контур вертикального пояса. Вследствие этого как передние, так и задние грани этого пояса находятся в почти одинаковых благоприятных условиях омывания раствором при поступательном эксцентричном движении.

Для кристаллов других веществ возможны другие соотношения. Так, в опытах Штернберга по выращиванию квасцов при вращении вокруг оси $\{001\}$, после достижения кристаллом определенной величины появлялась муť на гранях куба, лежащих в вертикальном поясе. Опыты с выращиванием квасцов методом эксцентричного вращения нами еще не проводились. Несомненно, эксцентричное вращение позволит увеличить скорость их роста, но, вероятно, при этом ограничивать скорость роста бездефектных кристаллов будут задние грани, омывание которых, вследствие изометрической формы кристаллов квасцов, будет происходить хуже, чем передних. Для таких кристаллов, возможно, будет целесообразно применить сконструированный нами кристаллоносец планетарного вращения, на котором кристалл, двигаясь вокруг оси кристаллоносца, в то же время вращается вокруг собственной вертикальной оси таким образом, что разные его части попеременно занимают разное положение относительно движения. Для кристаллов сегетовой соли вследствие их обтекаемой формы, применение такого кристаллоносца оказалось излишним, так как уже при эксцентричном вращении практический предел повышению пересыщения и, следовательно, скорости выращивания ставит не появление дефектов на гранях, а образование добавочных центров кристаллизации.

Для каждого нового вещества при разработке скоростного метода кристаллизации следует добиваться такого положения, чтобы при максимальном пересыщении, выше которого начинается самопроизвольная кристаллизация, кристаллы росли без дефектов. Достижимая при этом скорость роста будет предельной для методов вращения вообще. Дальнейшее

ускорение роста если и возможно, то только каким-либо принципиально иным путем.

Поскольку скоростное выращивание ведется вблизи предела пересыщения, необходимо для нахождения оптимального температурного режима применять систему расчетов, подобную разработанной нами для сегнетовой соли. Как и для последней, надо найти связь между линейными размерами кристалла, замеряемыми во время роста, и его весом. Из уравнения растворимости надо вывести формулы, позволяющие вычислять температуру насыщения раствора, изменяющуюся по мере роста кристалла, и другие формулы, подобные выведенным нами для сегнетовой соли.

При наличии такой системы формул оптимальный температурный режим, соответствующий максимальной практически достижимой скорости роста, можно найти, поставив незначительное количество опытов.

УПОМИНАЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Андреев, Скорость роста и растворения кристаллов, Журнал Русского Физ.-хим. общ., ч. хим., т. XL, вып. 3, 1908.
 2. О. М. Аншелес, Некоторые наблюдения над ростом и растворением микроскопических кристаллов гипосульфита, Уч. зап. ЛГУ, 21, серия геол.-почв. наук, вып. 5, 1939.
 3. О. М. Аншелес, О происхождении штриховки на гранях кристаллов, Уч. зап. ЛГУ, 88, серия естественных наук, Саратов, 1943.
 4. О. М. Аншелес, О природе вицинальных граней кристаллов, Журнал Русского Физ.-хим. общ., ч. физ. т. IX, вып. 1, 1928.
 5. О. М. Аншелес, О природе вициналей, Зап. мин. общ., 59, вып. 1, 1930.
 6. О. М. Аншелес, Рост кристаллов за счет возникающих около них зародышей, Уч. зап. ЛГУ, 16, 1937.
 7. О. М. Аншелес, Один из наиболее распространенных типов строения реальных кристаллов, Уч. зап. ЛГУ, 45, серия геол.-почв. наук, вып. 8, 1940.
 8. П. С. Вадило, О влиянии степени пересыщения раствора на внутреннюю однородность растущих в нем кристаллов, Журнал Э. Т. Ф., т. 8, вып. 10—11, 1938.
 9. П. С. Вадило, Быстрое выращивание монокристаллов сегнетовой соли, Журнал Э. Т. Ф., т. 6, вып. 5, 1936.
 10. Г. В. Вульф, К вопросу о скорости роста и растворения кристаллических граней, Варшава, 1895.
 11. П. В. Грушвицкий, Возникновение кристаллической фазы в жидкостях, Уч. зап. ЛГУ, 34, серия геол.-почв. наук, вып. 7, 1939.
 12. Д. Д. Саратовкин, Доклады Академии наук СССР, 4, 307, 1935.
 13. А. В. Шубников, Как растут кристаллы, Москва, 1935.
 14. Р. Д. Шульвас-Сорокина, Журнал Физ.-хим. т. 5, вып. 10, стр. 1438—1439; 1934.
 15. L. Bruner u. St. Tolloczko, Zeit. phys. Chem. 35, 283, 1900. Zeit. anorg. Chem. 28, 314, 1901; 35, 23, 1903.
 16. E. Brunner, J. Chim. phys. 2, 245, 1904. Zeit. anorg. Chem. 47, 57, 1904.
 17. Gmelin's, Handbuch d. anorg. Chem. System Nummer 22, Kalium. Lief. 6, 8 Aufl., 1938.
 18. W. Kossel, Phys. ZS. 29, 553, 1928. Naturwiss. 18, 901, 1930.
 19. W. Nernst, Zeit. phys. Chem. 47, 52, 1904. Theor. Chemie, 5. Aufl. 577, 1907.
 20. A. A. Noyes u. W. R. Whitney, Zeit. Phys. Chem. 23, 689, 1897.
 21. J. N. Rakshit, Zeit. Elektroch. 31, 100, 1925.
 22. I. N. Stranski, Z.S. phys. Chem. 136, 259, 1928.
-

О Г Л А В Л Е Н И Е

Стр.

Предисловие	3
Глава I. К теории скоростного выращивания однородных кристаллов	
1. Факторы, влияющие на скорость роста кристаллов . . .	7
2. Механизм роста кристаллов	10
3. Образование включений маточного раствора в кристаллах	13
4. Возникновение паразитических центров кристаллизации .	21
Глава II. Скоростное выращивание кристаллов по методу А. А. Штернберга	
5. Аппаратура	23
6. Результаты опытов	26
7. Производственное выращивание кристаллов	28
Глава III. Скоростное выращивание кристаллов методом эксцентричного вращения (В. Б. Татарского)	
8. Особенности метода эксцентричного вращения	32
9. Прибор для кристаллизации	35
10. Нормальная форма кристаллов	40
11. Растворимость сегнетовой соли и формулы для расчетов	42
12. Приготовление раствора. Определение температуры насыщения	49
13. Приготовление и монтировка зародыша. Пуск кристаллизатора. Извлечение готового кристалла	53
14. Определение размеров растущего кристалла	58
15. Предел скорости нарастания. Целесообразность применения больших кристаллизаторов	61
16. Температурный режим роста	64
17. Двойной кристаллоносец	71
18. Возможные источники „паразитов“ и меры борьбы с ними	75
19. Разработка скоростных методов кристаллизации других веществ	79
Упомянутая литература	82



Редактор *О. М. Аншелес*

Техн. редактор *Л. Г. Левоневская*

Подписано к печати 11/IX 1945 г. Формат бумаги $82 \times 110^{1/32}$.
Объем $5^{1/4}$ п. л. Уч.-авт. л. 4,44. Колич. тип. зн. в 1 печ. л. 37.152
Тираж 500 экз. М-04051. Заказ № 1058. Изд. № 15.

РУ № 20 на базе типографии № 2 Управления Полиграфии
и Издательств Ленгорисполкома

Цена 6 руб.