ИЗВЕСТИЯ
ТОМСКОГО ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО
Том 95 ИНСТИТУТА имени С. М. КИРОВА 1958

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ ПЕКТИНА НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ХЛОРИСТОГО АММОНИЯ[1])

И. Я. МЕЛИК-ГАЙКАЗЯН, Д. Д. САРАТОВКИН, А. Г. КЛИСС

Все вещества по характеру их влияния на поверхностное натяжение растворителя делятся на два класса: те, которые понижают поверхностное натяжение, называются поверхностно активными; повышающие его носят название инактивных [1]. Когда мы имеем дело с ростом кристалла из раствора, то поверхностно активное вещество выделяется на границе раздела кристалл — раствор, т. е. на поверхности кристалла (это значительно изменяет скорость роста различных граней растущего кристалла). По закону Вульфа [2] скорость роста грани пропорциональна ее поверхностному натяжению. Упомянутое понижение поверхностного натяжения должно быть различным у различных граней кристалла. Отсюда следует, что скорости роста граней должны меняться по-разному, что и ведет к изменению габитуса кристалла.

Известно также, что кристаллы обычно ограняются наиболее медленно растущими гранями. Быстро растущие грани вытесняются этими медленно растущими. Если по той или иной причине соотношение между скоростями роста граней изменяется, то изменяется и габитус кристалла, на нем появляются грани, ранее отсутствовавшие.

Предположим, что в отсутствии примеси кристалл ограняется гранями А и на нем нет граней В по той причине, что они растут более быстро. Если в растворе появится примесь, которая на гранях А может адсорбироваться, а на гранях В—нет, то соотношение между скоростями роста немедленно изменится по следующей причине: примесь, адсорбирующаяся на грани, не препятствует росту кристалла. Так как новые молекулы (атомы или ионы) кристаллизующегося вещества не могут отложиться под адсорбировавшимися молекулами примеси, то они откладываются сверху, и молекулы адсорбированной примеси оказываются включенными в кристалл. Таким образом, грань, на которой будут адсорбироваться примеси, сможет беспрепятственно продолжать свой рост. Наоборот, те грани, на которых адсорбции не происходит, окажутся приторможенными примесью, так как примесь эта будет скопляться перед гранью в слое раствора. Поскольку притормаживание зависит от того, как много примеси окажется в этом слое, нетрудно понять, что грани В неизбежно должны снизить скорость своего роста до величины меньшей, чем скорость роста граней А. Отсутствие граней В означает лишь то, что в соответствующих местах кристалла имеются или ребра или много-

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

гранные углы. И те и другие можно рассматривать как грани с бесконечно малыми поверхностями. В случае уменьшения скорости роста этих граней до величины, меньшей чем скорость роста граней А, и углы или ребра оказываются срезанными ранее отсутствовавшими гранями В. Дальнейший рост кристалла неизбежно должен привести к огранению его только гранями В, как растущими более медленно, чем грани А.

Следует обратить особое внимание на то, что в этом случае кристалл принимает такую огранку, при которой исчезают грани, могущие адсорбировать на себе примесь, и, наоборот, появляются те грани, на которых адсорбция не происходит. Так как адсорбция на гранях растущего кристалла ведет к поглощению примеси кристаллом, а огранение кристалла гранями, не адсорбирующими примесь, ведет к оттеснению примеси в слои раствора, окружающего кристалл, то можно сформулировать следующую закономерность.

Кристалл ограняется такими гранями, при которых он имеет возможность оттеснять загрязняющие его примеси. Походит на то, что кристалл как бы старается принимать такую форму, при которой он сможет расти очищенным от примеси.

Следует, однако, заметить, что кристаллы, совершенно свободные от примеси, могут быть получены лишь в том случае, если скорость кристаллизации будет достаточно малой и не будет превышать некоторого критического значения, зависящего от условий отвода от поверхности растущего кристалла мешающей его росту примеси. Отвод этот может осуществляться как диффузией примеси от кристалла, так и концентрационными потоками. В случае условий, требующих быстрой кристаллизации, не обеспечиваемой диффузией и концентрационными потоками, кристалл начинает расти в скелетной или даже дендритной форме, захватывая внутрь себя участки раствора с повышенной концентрацией примеси. В этом случае, конечно, никакого очищения кристалла от примеси не происходит.

Вопрос о кристаллизации хлористого аммония привлекает к себе внимание многих исследователей по ряду причин.

Во-первых, хлористый аммоний совсем не дает из водных растворов хорошо сформированных, крупных кристаллов, а образует рыхлые дендриты; в то время как крупные кристаллы его нужны для различных технических надобностей [5]. Во-вторых, дендриты хлористого аммония по внешнему виду и по многим своим свойствам аналогичны дендритам, наблюдаемым в стальных слитках. Это дает возможность моделировать на них ряд явлений, наблюдающихся при кристаллизации [6]. Наконец, на примере их удобно решать вопросы о химическом воздействии с примесью, поскольку имеется много веществ, химическое взаимодействие которых с хлористым аммонием хорошо известно [6].

Эрлих [4] нашел, что хлористый аммоний в присутствии пектина кристаллизуется при медленном охлаждении в виде больших прозрачных кристаллов; при более быстром охлаждении образуются длинные игольчатые кристаллы. При этом он заметил, что при перекристаллизации полученного таким путем хлористого аммония, из раствора в чистой воде, уже без примеси пектина, опять вырастают такие же кристаллы. Такой результат может быть лишь в том случае, если необходимое количество пектина оказалось включенным в кристаллы.

Опираясь на вышеприведенные рассуждения, мы пришли к выводу, что в этих опытах Эрлиха пектин оказался включенным или между кристаллами в кристаллических друзах или в кристаллах вместе с маточным раствором, захваченным благодаря скелетной кристаллизции. При медленной кристаллизации, обеспечивающей возможность отвода приме-

сей от кристаллов благодаря диффузии и концентрационным потокам, можно ожидать появления кристаллов, свободных от примесей. Перекристаллизация таких кристаллов, конечно, должна дать то же, что и кристаллизация чистого хлористого аммония.

Мы повторили опыты Эрлиха и получили кристаллы внешне точно такие же, какие получил он. Эти кристаллы приведены на фотографиях фиг. 1 и 2 в натуральную величину. Методика выращивания кристаллов очень проста. Раствор хлористого аммония, насыщенный при температуре 70°, с примесью пектина 0,01% по весу, наливается в сосуд Дюара, который, в свою очередь, помещается в такие условия, какие могут обеспечить понижение в нем температуры до комнатной лишь через несколько дней. Мы помещали его в ванну с горячей водой, также со всех сторон утепленную. Были получены и друзы кристаллов (фиг. 3) (при увеличении концентрации примеси до 0,1%), содержащие отдельные кристаллы с большим количеством четко выраженных граней и ребер. Внешне эти кристаллы очень походят на кристаллы горного хрусталя. Благодаря их хорошей прозрачности было видно, что никаких более или менее заметных прослоек с маточным раствором, захваченным в процессе скелетного роста, в них нет. Несколько таких кристаллов, выделенных из друзы и очищенных сначала механически, а затем обмытых дистиллированной водой, было растворено без добавления пектина. При кристаллизации из такого раствора, хлористый аммоний выпал в виде обычных дендритов, т. е. так, как он выкристаллизовывается без примеси пектина.

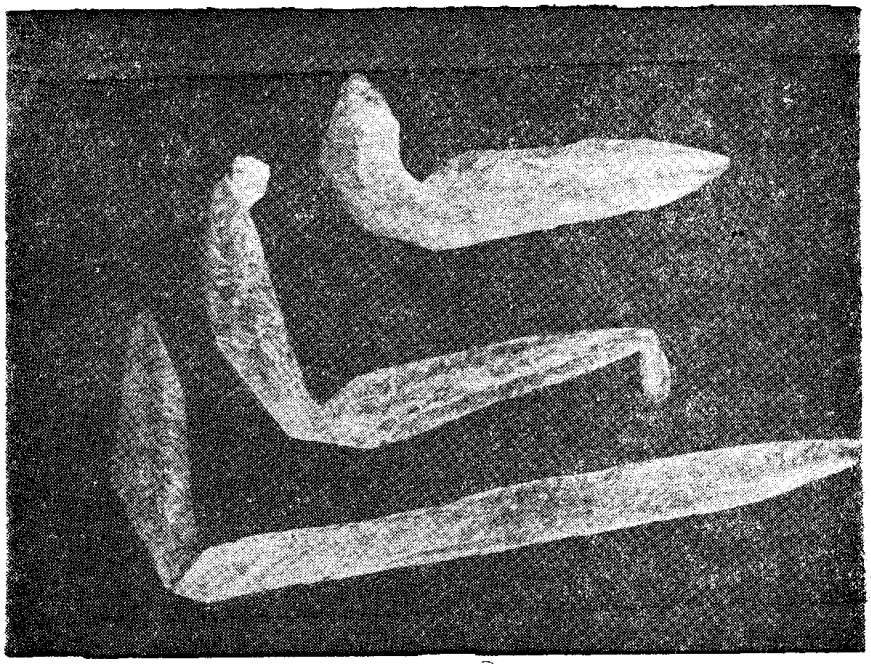
Чтобы по достоинству оценить этот факт, следует заметить, что уже 0,00003% пектина достаточно для перевода октаэдрической огранки дендритов хлористого аммония в кубическую. Первая характерна перпендикулярным расположением ветвей дендритов друг другу, а вторая появлением углов приблизительно 70°, т. е. равных углу между диагоналями куба. Если сравнить дендриты чистого хлористого аммония, представленные на фиг. 4, с дендритами, полученными из раствора с примесью всего 0,00003% пектина (фиг. 6), то видно, что даже такое ничтожно малое количество примеси уже изменяет характер дендритной кристаллизации, вызывая появление углов, отличных от 90°. И вот когда растворяются кристаллы, полученные из раствора, содержащего 0,1% пектина, то из вновь полученного раствора растут кристаллы такие, какие можно получить лишь при отсутствии даже этих трех стотысячных долей пектина. На фиг. 5 дана микрофотография таких дендритов.

Вопрос о том, какими именно гранями покрываются кристаллы, не содержащие пектин, но растущие из раствора с примесью его, находится в стадии дальнейшего изучения. Здесь имеется большое количество мелких граней, представляющих собою комбинацию нескольких простых форм.

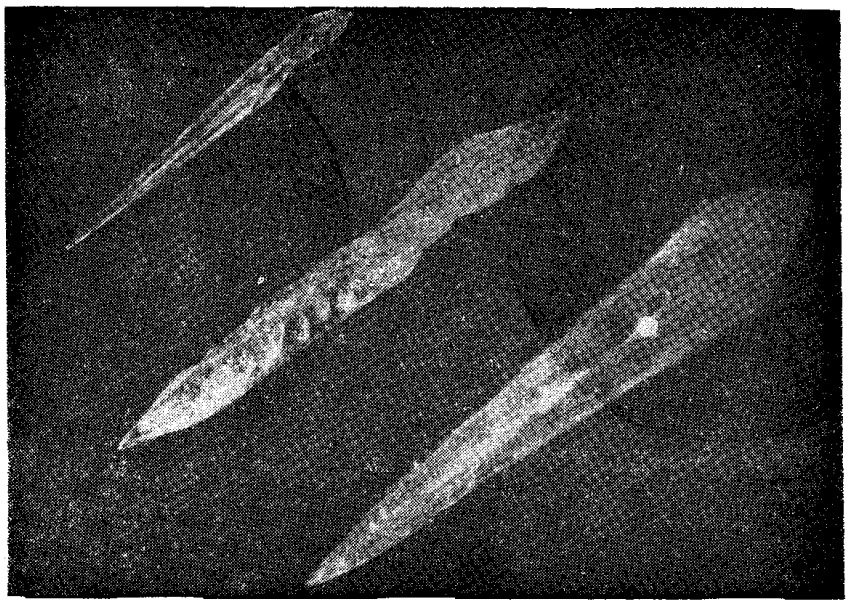
Выводы

На основании опытов с перекристаллизацией хлористого аммония, полученного в виде крупных прозрачных кристаллов из растворов, содержащих примеси пектина, можно сделать заключение о том, что кристалл ограняется такими гранями, какие позволяют ему оттеснять загрязняющие его примеси. Появление тех или иных граней на растущем кристалле, при наличии примеси в растворе, определяется различием в адсорбции примеси на гранях с разными индексами.

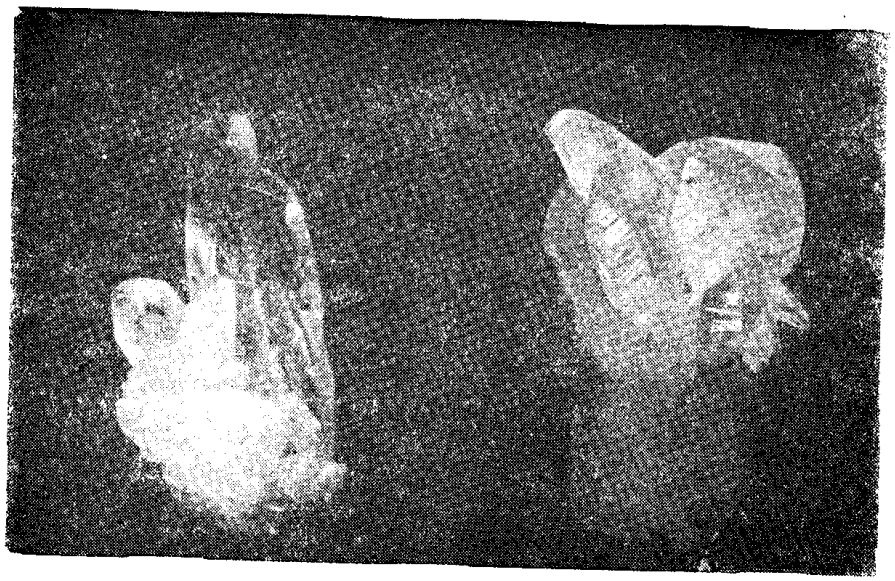
В случае, если небольшая добавка примеси способна изменять октаэдрическую огранку дендритов хлористого аммония на кубическую,



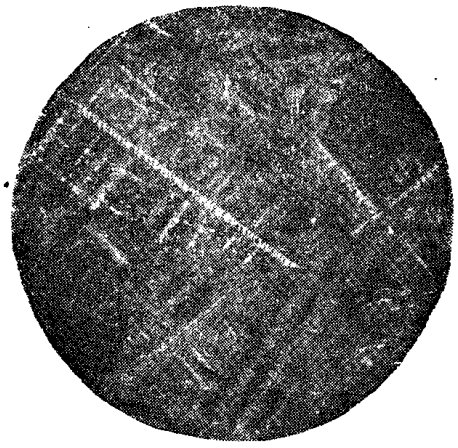
Фиг. 1. Кристаллы хлористого аммония, выращенные из водного раствора в присутствии 0,01% пектина. Вес 10—20 г



Фиг. 2. Кристаллы хлористого аммония, выращенные из водного раствора в присутствии 0,01% пектина



Фиг. 3. Друзы кристаллов хлористого аммония, выращенные из водного раствора в присутствии 0,1% пектина

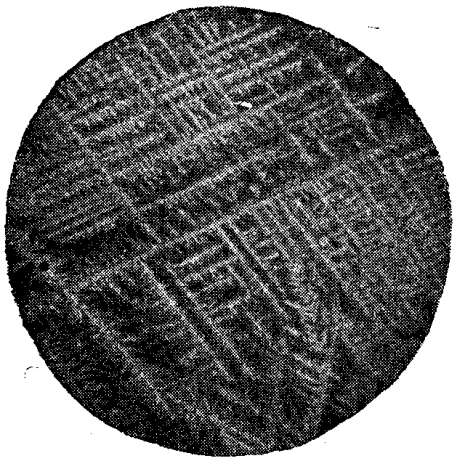


Фиг. 4. Дендриты чистого хлористого аммония. X 32



Фиг. 5. Дендриты хлористого аммония, выросшие при перекристаллизации кристаллов, изображенных на фиг. 3. X 32

наличие обычной, октаэдрической огранки дендритов может служить надежным признаком отсутствия данной примеси .



Фиг. 6. Дендриты хлористого аммония, выросшие в присутствии 0,00003% примеси пектина

ЛИТЕРАТУРА

1. Бродский А. И. Физическая химия, т. I, Ленинград, 1948.
2. Вульф Ю. В. К вопросу о скоростях роста и растворения кристаллических граней. Избранные работы по кристаллофизике и кристаллографии. Гостехиздат, М.—Л., стр. 17—113, 1952.
3. Кузнецов В. Д. Физика твердого тела, т. 1, Томск, 1937.
4. Erlich. Zs. f. anorg. chem., 98, 1931.
5. Саратовкин Д. Д. Дендритная кристаллизация, Металлургиздат, М. 1953.
6. Тильманс Ю. Я. Кристаллизация хлористого и бромистого аммония в присутствии примесей. Журнал общей химии, 1941, в. 11, стр. 869—979; в. 1, стр. 4—9; 1948, в. 10, стр. 1752—1754, 1952, в. 3, стр. 384—395.