

Ю. Я. ТИЛЬМАНС

О ДЕНДРИТНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СОЛЕЙ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

(Представлено академиком С. И. Вольфковичем 16 II 1951)

В предшествующих работах автора ⁽¹⁾ были изучены особенности образования дендритных кристаллов NH_4Cl , NH_4Br и модифицирующее действие примесей разных ионов на огранку этих кристаллов.

В обычных условиях эти вещества кристаллизуются только в виде древовидных образований — дендритов.

Обнаруженная однотипность действия на форму кристаллов NH_4Cl и NH_4Br примесей ряда ионов, образование во всех случаях одного и того же ряда кристаллических форм и аддитивность примесей дали основание предположить, что на огранку кристаллов действует один и тот же фактор, связанный с ориентирующим влиянием силы поля данного иона и адсорбцией его в активных местах отдельных граней кристаллов. Интенсивность действия примесей ионов растет параллельно увеличению силы поля иона.

Аналогичная зависимость была найдена недавно Т. В. Заболоцким и В. К. Нелюбиным ⁽²⁾, применявшими разработанный нами капельно-микроскопический метод при исследовании кристаллизаций нитрата аммония.

Что касается причин дендритной кристаллизации разных веществ из расплава и раствора, то до настоящего времени они полностью не выяснены.

А. В. Шубников ⁽³⁾ считает основной причиной возникновения дендритных форм неравномерную диффузию вещества к различным частям кристалла в случаях, когда вязкость жидкости велика. Ребра и вершины кристаллов получают гораздо большее количество питательного материала, чем грани. Д. А. Петров и А. А. Буханова ⁽⁴⁾ объясняют неодинаковую склонность разных металлов к образованию дендритов самой природой кристалла, структурой его решетки.

По вопросу о том, что такое дендрит, также существуют различные мнения. Некоторые исследователи ⁽⁵⁾ придерживаются того мнения, что металлический дендрит — древообразный кристалл, растущий из одного центра.

Другие авторы ⁽⁵⁾ считают, что дендриты — это сростки отдельных кристаллических агрегатов, ориентированных определенным образом под влиянием разных факторов (теплопередачи, силового поля и др.).

Целью настоящей работы являлось изучение условий образования дендритных форм при кристаллизации разных солей из водных растворов и модифицирования этих форм в присутствии примесей.

Для опытов кристаллизации применялись насыщенные при разных температурах и разбавленные растворы: NH_4Cl , LiCl , NaCl , KCl , BaCl_2 ,

CuCl_2 , MnCl_2 , NH_4Br , NaBr , CdBr_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Na_2SO_4 , K_2SO_4 , MgSO_4 , CdSO_4 , CuSO_4 , ZnSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{K}_3\text{Cr}_2\text{O}_7$.

К одному и тому же объему этих растворов добавлялись новые порции желатины, агар-агара, глицерина, спирта, после чего капля раствора, тонким слоем размазанная на предметном стекле, изучалась под микроскопом. Примесь добавлялась до тех пор, пока выпадающие кристаллы не принимали преимущественно дендритную форму. Затем

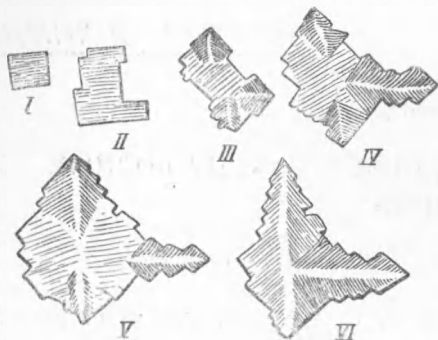


Рис. 1. Образование дендрита из кубического кристалла KCl при испарении капли разбавленного раствора

к этим растворам добавлялись по каплям примеси растворов FeCl_3 , CoCl_2 , NiCl_2 и др. и под микроскопом изучался обратный постепенный переход дендритных форм в первоначальные, присущие этим веществам формы.

Отдельные этапы дендритного роста кристаллов фотографировались.

Из 25 изученных нами солей 12 (NaCl , KCl , BaCl_2 , Na_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, NH_4Br , NaBr , KBr , NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) кристаллизуются в виде дендритов при медленном упаривании разбавленных растворов на предметном стекле, при

чем склонность к дендритной кристаллизации у них усиливается при добавлении желатины, агар-агара. Другие соли образуют дендритные формы только в присутствии примеси желатины, агар-агара, глицерина и других веществ, увеличивающих вязкость среды и затрудняющих диффузию питательного материала к растущему кристаллу.

Дендриты этих веществ представляют собой древовидные однокристалльные образования, растущие из одного центра. Это положение верно как для случая образования разветвленного дендрита из кристаллического зародыша, так и для многочисленных случаев разрастания дендритов из вершин довольно больших кубических кристаллов (см. рис. 1, 2 и 3).

Рассматривая отдельные стадии образования дендрита из кубического кристалла NaCl , KCl и др., мы сталкиваемся с явлением преимущественного развития вершин и ребер кристаллов.

Из капли раствора вначале растут правильные кубы. После достижения ими определенных размеров и уменьшения питательного материала начинает проявляться неодинаковая поверхностная энергия вершин, ребер, граней.

Равномерный рост кристалла прекращается и начинается преимущественный рост с вершин и близких к ним участков. Отдельные этапы образования дендрита хорошо видны при кристаллизации KCl (см. рис. 1 и 2), так как скорость роста небольшая. Это явление усиливается при неравномерной диффузии питательного материала в вязкой среде (в наших опытах — при кристаллизации из тонкого слоя жидкости на предметном стекле либо в присутствии агар-агара).

Как показал в своей работе А. В. Шубников (3), в любых условиях



Рис. 2. Преимущественный рост вершин кристалла KCl и образование дендрита в присутствии глицерина

роста реального кристалла линии диффузионного потока искривлены у ребер и вершин, густота их на этих участках больше.

Можно, однако, полагать, что в нормальных условиях кристаллизации эта неравномерность большой роли не играет. С увеличением вязкости среды рост кристалла все больше начинает зависеть от диффузии и преимущественного поступления питательного материала к его вершинам, поверхностная энергия которых а следовательно, и скорость роста выше энергии других элементов кристалла. В этих условиях склонность вещества к дендритному росту усиливается.

Кристалл как бы имеет единственную возможность быстро расти только в виде копьевидных, древовидных образований.

Таким образом, можно прийти к выводу, что образование дендритных форм происходит в результате взаимодействия двух факторов: относительно повышенной поверхностной энергии вершин, ребер кристалла, следовательно, повышенной скорости роста их и неравномерной диффузии питательного материала к разным частям кристалла.

Первый из этих факторов присутствующим многим веществам в большей или меньшей степени в зависимости от строения его решетки. Именно поэтому некоторые вещества без всякого воздействия, сами по себе, легко образуют дендритные формы.

В проведенных нами опытах с NH_4Cl , NaCl , KCl примеси агара, глицерина ускоряли процесс образования дендритов. Добавление



Рис. 3. Одна из стадий обратного перехода дендритной формы KCl , образовавшейся в присутствии агар-агара, в кубическую под действием примеси Fe^{3+}

к таким растворам примесей FeCl_3 , CoCl_2 , NiCl_2 вызывает постепенный переход дендритов через ряд промежуточных форм в кубы (см. рис. 3).

Полное исчезновение дендритных форм наступает при определенной концентрации примесей в растворе.

Сравнение граничных концентраций примесей, вызывающих переход дендрита в куб (см. табл. 1), показывает, что чем больше склонность данной соли к образованию дендритных

форм, тем выше граничная концентрация иона, необходимая для разрушения дендритных форм и образования хорошо сформированных кубов.

По интенсивности влияния на внешнюю огранку кристаллов примеси располагаются в ряд в убывающем порядке $\text{Fe}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$, соответственно величинам силы поля этих ионов.

Вследствие интенсивной адсорбции ионов примеси на вершинах кристаллов устраняется преимущественный рост вершин и дендритная форма развиваться не может. В достоверности высказанного нами предположения можно убедиться при детальном микроскопическом изучении всех стадий образования кристаллической формы в присутствии этих ионов.

Таблица 1

Кристаллизующаяся в дендритной форме соль	Примесь	Граничная концентрация примеси, вызывающая переход дендритов, в мол/л
NH_4Cl	FeCl_3	0,131
	NiCl_2	—
	CoCl_2	—
KCl	FeCl_3	0,041
	NiCl_2	0,178
	CoCl_2	0,194
NaCl	FeCl_3	0,010
	NiCl_2	0,124
	CoCl_2	0,126

Когда концентрация примеси ионов Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} в растворе меньше граничной, из раствора выпадает пластинка квадратной формы, которая постепенно растет. С некоторого момента вершины углов квадрата начинают вытягиваться, расти быстрее по сравнению с остальными элементами кристалла, и при дальнейшем росте получается все еще близкая к дендриту форма. При дальнейшем добавлении примеси эта тенденция постепенно ослабевает, развитие вершин подавляется примесью и, наконец, образуется кубическая форма.

Чимкентский технологический институт
стройматериалов

Поступило
18 XII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. Я. Тильманс, Влияние примесей ионов разных металлов на кристаллизацию хлористого и бромистого аммония из водных растворов, ч. I и II, Одесса, 1940; ЖОХ, **10**, в. 18, 1731 (1940); ЖОХ, **11**, в. 11, 869 (1941); ЖОХ, **16**, в. 1, 3 (1946); ЖОХ, **18**, в. 10, 1752 (1948). ² Т. В. Заболоцкий и В. К. Нелюбин, ДАН, **75**, № 2 (1950). ³ А. В. Шубников, Как растут кристаллы, изд. АН СССР, 1935. ⁴ Д. А. Петров и А. А. Буханова, Изв. АН СССР, ОХН, **4**, 396 (1949). ⁵ Металлург, **7**, 8 (1932).