

Модули упругости изменяются по гиперболическому закону (7), (16), (26) $n < 0$ при: а) изменении температуры многих тел; б) закалке стальных деталей; в) изменении влажности древесины [3]; г) контурном прессовании древесины и пр.

Модули упругости древесины изменяются при больших степенях контурного прессования по степенному закону (7), (16) $n > 0$ или по биномиальному закону (26) $n > 0$, а при малых степенях контурного прессования — по экспоненциальному закону (36), (46) $k > 0$ [1].

Л и т е р а т у р а

1. С. Г. Лехницкий. Анизотропные пластинки. М., Гостехиздат, 1957.
2. В. М. Соболевский. Упругое напряженное состояние анизотропно-го вращающегося кругового диска под действием центробежных сил, внутренней и внешней равномерно распределенных радиальных нагрузок и радиального теплового потока. Уч. зап. БГИИХ им. В. В. Куйбышева, вып. 6. Минск, 1958.
3. Л. М. Перельгин, А. Х. Певцов. Механические свойства и испытания древесины. М., ОНТИ, 1934.

А. З. ХАРТАНОВИЧ

ВЛИЯНИЕ СЕРНОКИСЛОЙ И ХЛОРИСТОЙ МЕДИ НА ФОРМУ КРИСТАЛЛОВ ХЛОРИСТОГО АММОНИЯ

Влияние примесей на форму кристаллов хлористого аммония было известно еще в прошлом веке.

Бедан заметил, что NH_4Cl в присутствии CuSO_4 образует кубоэктаэдры. Фулон получил трапецоэдрические кристаллы нашатыря в присутствии FeCl_3 . Ретгерс установил, что на огранку нашатыря влияют мочевины, FeCl_3 , CrCl_3 , NiCl_2 , CoCl_2 , MnCl_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)\text{MoO}_4$, слабее действуют CdCl_2 , ZnCl_2 , CuCl_2 , HgCl_2 .

Наблюдения ученых прошлого столетия и других исследований носили случайный, качественный характер, без систематического количественного исследования, без описания точных условий, при которых происходил рост кристаллов. Поэтому выяснить причину и механизм действия примесей на величину и габитус кристаллов не удавалось.

Систематическое исследование влияния примесей разных ионов в растворе на габитус кристаллов NH_4Cl и NH_4Br провели Ю. Я. Тильманс [1] и В. Д. Кузнецов [2].

Ю. Я. Тильманс пытался выяснить причины дендритной кристаллизации нашатыря и исследовал «...механизм действия примесей разных ионов в растворе на огранку кристаллов, последовательное нарастание этих изменений, влияние температурного перепада при одновременном действии примесей», а также исследовал совместное действие разных примесей. Он установил количественное соотношение различных примесей и NH_4Cl , необходимое для

одинакового воздействия на внешнюю форму микрокристаллов. Но основной объем его исследований приходится на наблюдение за микрокристаллами, и, следовательно, сделать вывод о влиянии этих примесей на рост макрокристаллов, на их внешнюю форму по его работе не представляется возможным. Из его исследований не ясно, будут ли макрокристаллы, как и микрокристаллы, при влиянии всех примесей принимать кубическую форму или на внешнюю форму макрокристалла NH_4Cl каждая примесь будет оказывать свое специфическое влияние.

В. Д. Кузнецов исследовал возможность получения чистых, хорошо сформированных макрокристаллов нашатыря в присутствии разных примесей. Исследование велось в статических условиях при большой скорости снижения температуры — около одного градуса в час. При этих условиях влияние даже сильнодействующих примесей незначительно. Хотя весовое соотношение их к NH_4Cl достигает 1:5 и даже 2:5, получение хорошо образованных монокристаллов нашатыря при этих условиях почти невозможно.

В настоящей работе сделана попытка исследовать влияние примесей $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и CuCl_2 на внешнюю форму и условия получения монокристаллов хлористого аммония.

Методика работы

Выращивание кристаллов нашатыря производилось в герметически закрытых кристаллизаторах с водяным термостатом с эксцентричным вращением затравок. В термостатах температура поддерживалась постоянной с точностью до $0,05^\circ$. Кристаллоносец из органического стекла вращался со скоростью 100 об/мин. Направление вращения менялось два раза в минуту.

Раствор приготовлялся растворением в дважды дистиллированной воде соответствующего количества примеси, в который добавлялся нашатырь с избытком и вымешивался 2 суток. Позже методика приготовления раствора была изменена. NH_4Cl насыпался в тщательно вымытый бязевый мешочек, который вращался в дважды дистиллированной воде 3 суток. Затем раствор после точного отстаивания сливался. В него добавлялось соответствующее количество примеси. Раствор прогревался на $30\text{--}40^\circ$ выше температуры насыщения раствора NH_4Cl , отфильтровывался через шоттовский фильтр № 3 и сливался в прогретый кристаллизатор.

Зародыши затравки кристаллов приготовлялись из такого же раствора. В кристаллизационную чашку наливался раствор и накрывался фильтровальной бумагой. Выпавшие кристаллики росли несколько месяцев. Наиболее однородные и крупные кристаллы немного растворялись в дистиллированной воде и вставлялись в пластмассовую трубочку. Одна или несколько таких затравок прикреплялись к кристаллоносу.

Затравки помещались в нагретый выше температуры насыщения раствор NH_4Cl , который остывал до температуры насыщения. В этом растворе затравки растворялись почти до точечного

размера. Температура насыщения определялась тем, что дальнейшего растворения затравок не происходило, хотя они вращались в растворе 10—15 часов.

Растворимость нашатыря возрастает с повышением температуры. Поэтому выращивание кристаллов производилось путем охлаждения раствора. Пересыщение нашатыря характеризовалось в градусах переохлаждения по сравнению с температурой насыщения.

Влияние различных концентраций $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ на NH_4Cl

При соотношении примеси $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и нашатыря в молекулярном отношении:

1) 1:118 (в весовом — 2 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 50 г NH_4Cl).

При снижении температуры со скоростью 0,1 град/сутки, а через 7—10 дней — 0,15 град/сутки кристаллы растут в тетрагонтриоктаэдрической форме в поперечнике до 10 мм. Грани слегка вогнуты. Ребра кристаллов в некоторых местах искривлены. На их гранях мало наростов, паразитов. Скорость роста кристаллов мала. Кристаллы полупрозрачные, голубовато-зеленые (см. рис. 1).

При увеличении скорости охлаждения раствора до 0,15—0,2 град/сутки форма монокристаллов искажается. На гранях появляются выступы, холмики роста, ребра граней искривляются. Прозрачность кристаллов уменьшается.

Если вести снижение температуры раствора со скоростью 0,3—0,4 град/сутки, то кристаллы растут почти изометричной формы. Грани покрываются множеством выступов. Плоских граней на кристаллах нет. Кристаллы почти непрозрачные.

При охлаждении раствора со скоростью 0,1; 0,2; 0,4 град/час кристаллы растут в форме дендритов.

2) 1:94 (в весовом — 2,5 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 50 г NH_4Cl).

При снижении температуры со скоростью 0,1, а затем 0,15 град/сутки нашатырь растет большими голубоватыми, прозрачными кристаллами тетрагонтриоктаэдрической формы. Ребра кристаллов прямые, грани плоские, искажений, паразитов, наростов на гранях мало (см. рис. 2).

Большее снижение температуры раствора (от 0,15 до 0,2 град/сутки) отрицательно влияет на процесс кристаллизации. Форма монокристаллов становится менее совершенной, ребра заметно искривляются, становясь слегка вогнутыми. Наблюдается увеличение числа искажений. Скорость роста кристаллов заметно не изменяется. Прозрачность монокристаллов уменьшается, а окраска становится более интенсивной.

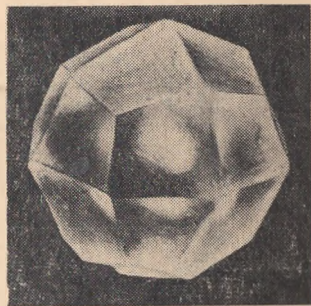


Рис. 1

При еще большей скорости снижения температуры раствора правильность внешней формы монокристаллов снижается. Тетрагонтриоктаэдрическая форма становится незаметнее. Грани неровны. На гранях кристаллов появляются выступы, наросты. Углы монокристаллов вытягиваются. При снижении температуры раствора со скоростью $0,05 \text{ град/час}$ наибольшее развитие получают точки выхода тройной оси, а форма кристаллов приближается к кубической. При еще большей скорости снижения температуры раствора форма кристалла приближается к дендритной форме.

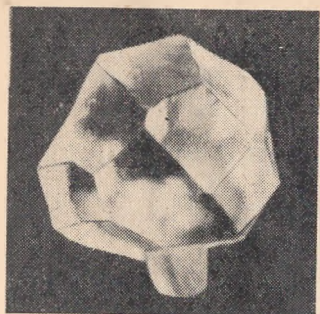


Рис. 2

3) 1:79 (в весовом — 3 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 50 г NH_4Cl).

При скорости снижения температуры раствора $0,1—0,15 \text{ град/сутки}$ монокристаллы имеют правильную внешнюю форму. Наростов мало. Грани плоские, ребра прямые. Скорость роста кристаллов относительно высокая. Кристаллы почти прозрачные, лишь слегка окрашены в голубоватый цвет (см. рис. 3).

Увеличение скорости снижения температуры раствора приводит к искажению формы кристаллов. На некоторых гранях появляются отдельные трехгранные пирамиды без определенной ориентации. По мере увеличения пересыщения нашатыря форма монокристаллов все больше искажается и приближается к дендритной форме.

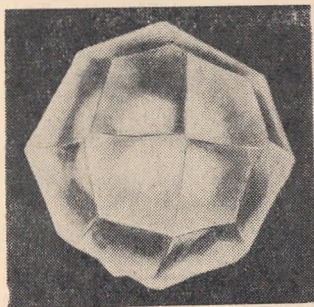


Рис. 3

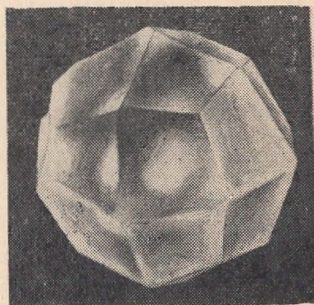


Рис. 4

4) 1:68 (в весовом — 3,5 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 50 г NH_4Cl).

Уже при снижении температуры раствора со скоростью $0,15—0,2 \text{ град/сутки}$ монокристаллы нашатыря очень хорошо образованы. Они имеют форму тетрагонтриоктаэдра с прямыми ребрами, плоскими ровными гранями, без наростов. Лишь некоторые кристаллы имеют двойники. Кристаллы нашатыря менее окрашены, чем в предыдущем случае (см. рис. 4).

По мере увеличения скорости снижения температуры раствора искажение формы кристаллов идет в той же последовательности, что и в предыдущих случаях.

5) 1:60 (в весовом — 4 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:50 г NH_4Cl).

Влияние примеси проявляется сильнее, чем в предыдущих случаях. Даже при больших скоростях снижения температуры раствора кристаллы имеют форму ближе к кубической, чем к дендритной.

Влияние различных концентраций CuCl_2 на NH_4Cl

При соотношении примеси CuCl_2 и основного вещества (NH_4Cl) в молекулярном отношении:

1) 1:116 (в весовом — 1,1 г CuCl_2 : 50 г NH_4Cl) и меньше кристаллы нашатыря растут в форме дендритов тем более утолщенных, чем больше концентрация примеси в растворе и чем медленнее снижение температуры.

2) 1:105 (в весовом — 1,2 г CuCl_2 :50 г NH_4Cl).

При малых скоростях снижения температуры раствора кристаллы NH_4Cl растут тетрагонтриоктаэдрами. Снижая температуру раствора вначале на 0,1, а затем последовательно на 0,15; 0,25 *град/сутки*, наблюдают рост прозрачных, голубовато-зеленых, хорошо образованных кристаллов с прямыми ребрами. Кристаллы имеют плоские и ровные блестящие грани. Наростов и паразитов мало. Скорость роста кристаллов мала — около 0,3 *мм/сутки*.

Увеличение скорости охлаждения раствора вызывает рост все менее совершенных кристаллов. Грани и ребра искривляются. На гранях появляются выступы, холмики, паразиты.

При скорости охлаждения раствора от 0,6 до 1 *град/час* грани кристаллов полностью покрываются отдельными выступами, вершины которых располагаются почти в одной плоскости. Вдоль линии пересечения таких плоскостей образуются ребра, состоящие из отдельных выступов. Выступы правильных граней не имеют. В микроскоп видны целые ряды блестящих маленьких площадок. Внешне форма кристалла напоминает куб.

3) 1:97 (в весовом — 1,3 г CuCl_2 : 50 г NH_4Cl).

При малых скоростях снижения температуры раствора форма кристаллов такая же, как и в предыдущем случае, только более совершенная. С увеличением скорости снижения температуры раствора форма кристаллов становится все более несовершенной. Снижая температуру раствора со скоростью 0,8 *град/сутки*, получим кристалл, грани которого покрыты зубчатыми выступами, имеющими параллельные плоскости. Внешне форма кристалла напоминает куб.

4) 1:90 (в весовом — 1,4 г CuCl_2 : 50 г NH_4Cl).

Снижение температуры на 0,1—0,15 *град/сутки* вызывает рост менее окрашенных кристаллов. Они более прозрачные, чем в пре-

дыдущем случае. Ребра прямые, грани плоские, чистые, блестящие. Наростов на гранях мало.

Увеличение пересыщения нашатыря так же сказывается на форме кристаллов, как и в предыдущем случае, но менее сильно.

5) 1 : 77 (в весовом — 1,5 г CuCl_2 : 50 г NH_4Cl).

При одинаковых скоростях снижения температуры раствора кристаллы еще более совершенны. На них меньше выступов, наростов, паразитов. Кристаллы более прозрачны. Скорость роста кристалла несколько уменьшается.

Выводы

1. Примесь $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ оказывает влияние на рост кристаллов нашатыря. При одинаковом температурном режиме роста кристаллов при малых добавках сернокислой меди нашатырь растет изометрическими кристаллами, в которых еще нет четких граней, ребер, но форма уже определяется. При увеличении количества примеси (2 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ на 50 г NH_4Cl) форма кристалла становится более определенной — тетрагонтриоктаэдр, но ребра еще искривлены. Грани кристаллов вогнуты, углы слегка вытянуты. Прозрачность кристаллов увеличивается и окраска становится менее интенсивной по сравнению с предыдущим случаем. По мере дальнейшего увеличения концентрации примеси внешняя форма кристалла становится лучше образованной. Ребра кристалла прямые, грани плоские, ровные, блестящие. Кристалл имеет меньше искажений, дефектов формы, меньше наростов. Прозрачность кристаллов увеличивается, а окраска уменьшается с зеленовато-голубой до бледно-голубой, почти бесцветной. Кристаллы с правильной внешней формой, прозрачные и сравнительно большие получались в присутствии 2,5—3 и особенно совершенные — при 3,5 г примеси на 50 г NH_4Cl . Дальнейшее увеличение концентрации примеси улучшения формы кристаллов не вызывает. Прозрачность кристаллов уменьшается, а окраска увеличивается.

С увеличением количества примеси кристаллы легче выдерживают пересыщение нашатыря без ухудшения формы. Так, без примесей NH_4Cl при снижении температуры раствора почти сразу же выпадает в виде массы дендритных кристаллов.

По мере увеличения количества примесей можно производить снижение температуры раствора с большей скоростью без ущерба для внешней формы кристаллов. Если при малых количествах примеси снижение температуры раствора необходимо вести со скоростью 0,05—0,1 град/сутки, то при больших — 0,1; 0,15 и даже 0,15; 0,25; 0,3 град/сутки.

Скорость роста кристаллов с увеличением количества примеси сначала возрастает, а затем остается постоянной.

2. При одном и том же количестве примеси скорость снижения температуры раствора заметным образом сказывается на внешней форме кристалла.

При малых скоростях снижения температуры раствора ($0,5 - 0,1$ град/сутки) кристаллы растут более правильно образованными и имеют меньше искажений и наростов. Форма у них лучше. Они более прозрачны и менее интенсивно окрашены.

При больших скоростях снижения температуры раствора форма кристаллов искажается, ребра искривляются, грани становятся вогнутыми, менее ровными и блестящими. Они покрываются наростами и двойниками. Углы кристаллов вытягиваются. Их прозрачность уменьшается, а окраска увеличивается.

Еще большие скорости снижения температуры нарушают правильность формы кристаллов. Отдельные углы и вершины кристаллов вытягиваются, покрываются самостоятельными гранями. Возникают входящие углы. Иногда наибольшее развитие получают вершины, представляющие собой точку выхода тройной оси. В этом случае внешняя форма кристалла напоминает кубическую.

При скоростях охлаждения раствора $0,4 - 0,6$ и до $1 - 1,5$ град/сутки кристаллы представляют собой дендриты, утолщенные на концах. Иногда они очень красивые, законченные и напоминают собой елочку.

3. CuCl_2 влияет на рост кристаллов нашатыря, подобно $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, т. е. при добавлении CuCl_2 в растворе NH_4Cl кристаллы нашатыря растут тетрагонтриоктаэдрами.

При увеличении концентрации примеси в растворе ребра кристаллов становятся прямыми, грани ровными и блестящими. Кристалл имеет меньше дефектов строения и наростов. Внешний вид кристаллов улучшается, прозрачность увеличивается. Окраска кристаллов уменьшается. С увеличением количества примеси CuCl_2 скорость роста кристаллов возрастает до определенной величины, после которой остается постоянной. Кристаллы легче выдерживают большее пересыщение раствора и получаются без искажений и дефектов.

На форму кристаллов оказывает влияние и скорость снижения температуры раствора при одинаковом количестве примеси. При этом оно аналогично влиянию $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ на рост кристаллов нашатыря.

Л и т е р а т у р а

1. Ю. Я. Тильманс. Кристаллизация солей из водных растворов в присутствии примесей разных ионов. Фрунзе, Изд-во АН Кирг. ССР, 1957.
2. В. Д. Кузнецов. Кристаллы и кристаллизация. М., ГИТЛ, 1953, стр. 224—234.