

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

94077

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 06.04.74 (P. 170153)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 03.11.75

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1977

MKP

B01j 17/04

Int. Cl.⁸

B01J 17/04

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Vsesojuzny ordena Trudovogo Krasnogo Znameni
Nauchno-Yssledovatel'sky Institut sinteza mineralnogo syr'ya,
Aleksandrow (Związek Socjalistycznych Republik Radzieckich)

Sposób wytwarzania kryształów ametystu

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kryształów ametystu, znajdujących szerokie zastosowanie jako kamienie półszlachetne w przemyśle jubilerskim.

Znany jest sposób wytwarzania kryształów ametystu na drodze hodowania bezbarwnych kryształów kwarcu, w warunkach hydrotermicznych, metodą spadku temperatury, w autoklawie, wysokich ciśnień, na krystalicznych kwarcowych płytkach zarodkowych, zorientowanych równolegle do płaszczyzn krystalograficznych romboedru wielkiego (1011) lub małego (1101) z zastosowaniem wsadu krzemionki. Hodowanie prowadzi się z wodnych roztworów węglanu potasu, które zawierają żelazo, wprowadzane do autoklawu w postaci żelaza metalicznego. Wyhodowane bezbarwne kryształy kwarcu poddaje się działaniu promieniowania jonizującego (patrz na przykład artykuł L.I. Cynobera i L.G. Czencowej w czasopiśmie „Krystalografija” 4 633, 1959 r.).

Znany sposób wytwarzania kryształów ametystu wykazuje następujące oznakowane literami a) – d) wady:

a) niska powtarzalność procesu hodowania bezbarwnych kryształów kwarcu, wynikająca z nieoznaczoneści parametrów fizyko-chemicznych tego procesu, to jest temperatury krystalizacji i ciśnienia w autoklawie;

b) stosunkowo małe szybkości wzrostu (rzędu 0,005–0,02 mm/dobę) bezbarwnych kryształów kwarcu, na zarodkowych płaszczyznach, o wspomnianych wyżej orientacjach krystalograficznych;

c) niezadowalająca czystość zabarwienia kryształów ametystu, co wynika z faktu, że podczas hodowania bezbarwnych kryształów kwarcu z wodnych roztworów węglanu potasowego, wspomniane kryształy wyjątkowo aktywne wbudowują w swą strukturę glin, gromadzący się we wspomnianych roztworach podczas rozpuszczania wsadu, przy czym glin tworzy w bezbarwnych kryształach kwarcu potencjalne ośrodki przydymionego zabarwienia, wywołujące w kryształach ametystu poddanych działaniu promieniowania jonizującego, powstanie zabarwienia przydymionego; oraz

d) znaczna skłonność kryształów ametystu do pęknięć.

Celem niniejszego wynalazku jest usunięcie omówionych niedogodności. W tym celu należało rozwiązać zagadnienie opracowania sposobu wytwarzania kryształów ametystu, na drodze hodowania kryształów w procesie o określonych parametrach fizyko-chemicznych, a tym samym zabezpieczenia dobrej odtwarzalności wspo-

mnianego procesu, oraz zapewnienia zwiększonej szybkości wzrostu bezbarwnych kryształów kwarcu i otrzymywania kryształów ametystu o dużej czystości zabarwienia (bez przydymionego odcienia) i bez pęknięć.

Cel ten osiąga się w sposobie wytwarzania kryształów ametystu, na drodze hodowania bezbarwnych kryształów kwarcu, w warunkach hydrotermicznych, metodą spadku temperatury w autoklawie wysokich ciśnień, na krystalicznych kwarcowych płytkach zarodkowych z wodnych roztworów soli zawierających żelazo z zastosowaniem wsadu krzemionki, oraz następującym dalej działaniem promieniowania jonizującego na wyhodowane bezbarwne kryształy kwarcu, który według wynalazku polega na tym, że stosuje się płytki zarodkowe, orientowane równolegle do krystalograficznych płaszczyzn dwuścianu (0001) lub płaszczyzn nachylonych do wspomnianych płaszczyzn dwuścianu pod kątem w przedziale do 15° , a jako wodny roztwór soli stosuje się wodny roztwór fluorku amonowego o stężeniu 5–30% wagowych, przy czym żelazo wprowadza się do autoklawu w postaci jego związków tlenkowych lub wodorotlenowych w ilości 5–30 g/litr roztworu fluorku amonowego i hodowanie bezbarwnych kryształów kwarcu prowadzi się w temperaturze krystalizacji $150\text{--}500^\circ\text{C}$, pod ciśnieniem $10\text{--}1200\text{ kg/cm}^2$ i z szybkością wzrostu kryształów $0,05\text{--}1,5\text{ mm/dobę}$.

W podanych wyżej warunkach hodowania, otrzymuje się bezbarwne kryształy kwarcu, a następnie kryształy ametystu o wysokiej jakości. Sam proces hodowania kryształów, dzięki określoności jego fizyko-chemicznych parametrów jest doskonale powtarzalny.

Badanie kryształów, hodowanych z wodnych roztworów fluorku amonowego, na zarodkowych płytkach o podanych orientacjach wykazało, że kryształy na tych płytkach zarodkowych tworzą się na drodze regeneracji, pokrywając się licznymi drobnymi (do 1 mm) krawędziami trygonalnych piramid podwójnych, przy czym narastająca warstwa kryształu składająca się z dużej liczby takich piramid podwójnych nie traci jednolitości, a szybkość wzrostu kryształów jest 10 do 70 razy wyższa, niż szybkość wzrostu kryształów hodowanych z wodnych roztworów węglanu potasowego, w takich samych temperaturach krystalizacji i pod tym samym ciśnieniem na płytkach zarodkowych orientowanych równolegle do krystalograficznych płaszczyzn romboedru wielkiego i małego.

Jak wyżej wspomniano, w sposobie według wynalazku żelazo wprowadza się do autoklawu w postaci jego związków tlenkowych lub wodorotlenkowych. Warunkuje to istnienie w roztworze fluorku amonowego pewnej ilości żelaza trójwartościowego, koniecznego, jak wiadomo, dla wytworzenia w bezbarwnych kryształach kwarcu potencjalnych ośrodków zabarwienia fioletowego (ametystowego).

Pod działaniem promieniowania jonizującego na wspomniane wyżej kryształy, z potencjalnych ośrodków, tworzą się ośrodki ametystowego zabarwienia, nadające bezbarwnym kryształom kwarcu zabarwienie fioletowe.

Wprowadzenie do autoklawu żelaza, w postaci metalicznej, jak to miało miejsce w znanym sposobie, jest niemożliwe, ponieważ metaliczne żelazo reaguje z fluorkiem amonu z wydzielaniem wodoru, co powoduje wytworzenie atmosfery redukującej w autoklawie i tym samym przeszkadza przechodzeniu żelaza w żelazo trójwartościowe.

Sposób wytwarzania według wynalazku, pozwala na otrzymanie kryształów ametystu o wysokiej czystości zabarwienia. Powyższe można tłumaczyć w ten sposób, że glin gromadzący się w wodnych roztworach fluorku amonowego podczas rozpuszczania wsadu, tworzy w tych roztworach trwałe kompleksy z sześcioma atomami fluoru. Jednak i w tym wypadku, gdy glin wbudowywuje się w rosnące kryształy, jak to pokazują optyczne i rentgeno-spektroskopowe badania, w kryształach tych tworzą się nie glinowo-alkaliczne ośrodki zabarwienia przydymionego, a glinowo-wodorowe defekty, które nie ujawniają się w widzialnej części widma pod działaniem promieniowania jonizującego. W ten sposób obecność glinu w wodnych roztworach fluorku amonu, nie przeszkadza w wytwarzaniu kryształów ametystu o wysokiej czystości zabarwienia (bez odcienia przydymionego).

Ponieważ źródłem glinu w roztworach, jak to wyżej powiedziano, był rozpuszczający się wsad, a ponadto w sposobie według wynalazku glin nie przeszkadza w wytwarzaniu kryształów ametystu wysokiej jakości, stąd jako wsad można stosować kware krystaliczny lub inne polimorficzne różnorodne postacie krystalicznej krzemionki, a także krzemionkę amorficzną, bez ograniczeń pod względem zawartości domieszek glinu we wsadzie.

Należy także zaznaczyć, że charakterystyczną cechą kryształów hodowanych w wodnych roztworach fluorku amonowego na płytkach zarodkowych, orientowanych równolegle do płaszczyzn krystalicznych dwuścianu, lub płaszczyzn nachylonych do wymienionych płaszczyzn dwuścianu pod kątem do 15° , stanowi całkowity brak pęknięć.

Jak wyżej podano, żelazo wprowadza się do autoklawu w postaci jego związków tlenkowych i wodorotlenkowych. Jako tlenkowe związki żelaza szczególnie korzystnie stosuje się tlenek żelazowy Fe_2O_3 , a jako związki wodorotlenowe – wodorotlenek żelazowy $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Korzystne jest hodowanie bezbarwnych kryształów kwarcu z wodnych roztworów fluorku amonowego o stężeniu 10–15% wagowych, przy czym tlenkowe lub wodorotlenkowe związki żelaza wprowadza się do

autoklawu w ilości 15–20 g/l roztworu, a proces prowadzi się w temperaturze krystalizacji 300–350°C, pod ciśnieniem 100–240 kG/cm² i przy szybkości wzrostu kryształów 0,25–0,5 mm/dobę.

Podczas długotrwałego hodowania bezbarwnych kryształów kwarcu, wskutek nietrwałości potencjalnych ośrodków ametystowego zabarwienia w wysokiej temperaturze (300–500°C), zachodzi w strefach wzrostu stykających się z płytką zarodkową, nieodwracalny rozpad potencjalnych ośrodków zabarwienia. Strefy te nie zabarwiają się na fioletowo po naświetleniu promieniowaniem jonizującym.

Aby zapobiec rozpadowi termicznemu wspomnianych wyżej potencjalnych ośrodków zabarwienia i w celu otrzymania kryształów ametystu o zabarwieniu równomiernie rozmieszczonym w całej objętości kryształu, zaleca się przed hodowaniem bezbarwnych kryształów kwarcu wprowadzać do autoklawu nieorganiczne związki litu lub sodu w ilości 0,5–2 g/litr, a korzystnie 1 g/litr roztworu fluorku amonowego. Jako nieorganiczne związki litu lub sodu wprowadza się korzystnie fluorki, azotyny lub azotany tych metali.

Wytwarzanie kryształów ametystu sposobem według wynalazku realizuje się w następujący sposób. Do dolnej części autoklawu wysokiego ciśnienia (autoklaw posiada ochronną wykładzinę np. z miedzi lub policztero-fluoroetyleny), tj. do komory rozpuszczania wprowadza się wsad. Jako wsad można stosować dowolne polimorficzne odmiany krystalicznej krzemionki, takie jak naturalny kwarc żyłowy, piasek kwarcowy, kwarc syntetyczny, krystobalit lub trydymit, a także krzemionkę bezpostaciową. Po wprowadzeniu wsadu montuje się poprzeczną przegrodę z otworami, która oddziela komorę rozpuszczania od górnej części autoklawu, to znaczy komory wzrostu. Następnie w komorze wzrostu umieszcza się krystaliczne kwarcowe płytki zarodkowe, zorientowane równolegle do płaszczyzn krystalograficznych dwuścianu (0001), lub do płaszczyzn nachylonych do wymienionych płaszczyzn dwuścianu pod kątem w przedziale do 15°.

Po umieszczeniu wsadu i płytek zarodkowych do autoklawu wlewa się roztwór fluorku amonowego o stężeniu 5–30% wagowych. Przed rozpoczęciem procesu hodowania kryształów, do autoklawu wprowadza się dodatki tlenkowych (FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄) lub wodorotlenkowych (Fe(OH)₂, Fe(OH)₃) związków żelaza w ilości 5–30 g/litr roztworu, a także w razie potrzeby, dodatki nieorganicznych związków litu lub sodu, takie jak: fluorki, azotyny, azotany, węglany, siarczany, tlenki lub wodorotlenki podanych wyżej metali w ilości 0,5–2 g/l roztworu.

Autoklaw, po załadowaniu hermetycznie zamyka się i za pomocą grzejników stwarza się wymagane warunki hodowania, pod którymi rozumie się: temperaturę krystalizacji, ciśnienie w autoklawie i szybkość wzrostu kryształów. Jak już podano wyżej, hodowanie bezbarwnych kryształów kwarcu prowadzi się w temperaturze krystalizacji 150–500°C, pod ciśnieniem 10–1200 kG/cm² i przy szybkości wzrostu kryształów 0,05–1,5 mm/dobę.

Wymagane warunki hodowania utrzymuje się w autoklawie w przeciągu całego czasu trwania cyklu. Czas trwania cyklu (w dobach) oblicza się według wzoru $t=d/V$, gdzie d (mm) oznacza wymaganą grubość warstwy krystalicznego kwarcu, narastającego na płytce zarodkowej, V (mm/dobę) oznacza wymaganą szybkość wzrostu warstwy krystalicznego kwarcu, narastającego na płytce zarodkowej o wybranej orientacji. Po zakończeniu cyklu hodowania przerywa się ogrzewanie autoklawu, ochładza się go do temperatury pokojowej i wyładowuje z niego wyhodowane bezbarwne kryształy kwarcu.

W celu uzyskania kryształów o fioletowym (ametystowym) zabarwieniu, poddaje się je działaniu promieniowania jonizującego (promieniowania γ twardych promieni rentgenowskich, szybkich elektronów) dawką $1 \cdot 10^3$ do $1 \cdot 10^7$, a korzystnie od $5 \cdot 10^5$ do $1 \cdot 10^6$ rentgena.

Podane niżej przykłady objaśniają bliżej sposób według wynalazku.

Przykład I. Do autoklawu wysokich ciśnień, wykładanego miedzią, ładuje się jako wsad amorficzną krzemionkę, krystaliczne kwarcowe płytki zarodkowe orientowane równolegle do płaszczyzn nachylenia do krystalograficznych płaszczyzn dwuścianu (0001) pod kątem 7°, wodny roztwór fluorku amonowego o stężeniu 5% wagowych i tlenek żelazawy FeO w ilości 5 g/litr roztworu. Hodowanie bezbarwnych kryształów kwarcu prowadzi się w temperaturze krystalizacji 500°C pod ciśnieniem 1200 kG/cm² i z szybkością wzrostu kryształów 1,5 mm/dobę;

Wyhodowane kryształy są przezroczyste i nie zawierają pęknięć. Kryształy te poddaje się działaniu promieni γ ze źródła Co⁶⁰ dawką $1 \cdot 10^6$ rentgenów. Po naświetleniu kryształy uzyskują w półtoramilimetrowej zewnętrznej warstwie fioletowe zabarwienie wysokiej czystości (bez odcienia przydymionego).

Przykład II. Do autoklawu wysokich ciśnień, wykładanego policztero-fluoroetylenem ładuje się jako wsad krystobalit, krystaliczne kwarcowe płytki zarodkowe, orientowane równolegle do płaszczyzn nachylonych pod kątem 15° do krystalicznych płaszczyzn dwuścianu (0001), wodny roztwór fluorku amonowego o stężeniu 30% wagowych i wodorotlenek żelazowy Fe(OH)₃ w ilości 10 g/litr roztworu. Hodowanie bezbarwnych kryształów kwarcu prowadzi się w temperaturze krystalizacji 150°C, pod ciśnieniem 10 kG/cm² i z szybkością wzrostu kryształów 0,05 mm/dobę.

Wyhodowane bezbarwne kryształy są przezroczyste i nie zawierają pęknięć. Po naświetleniu dawką promieniowania rentgenowskiego $3 \cdot 10^4$ rentgenów kryształy te zabarwiają się w dwumilimetrowej warstwie zewnętrznej jasnofioletową barwą wysokiej czystości (bez odcienia przydymionego).

Przykład III. Do autoklawu wysokich ciśnień, wykładanego miedzią ładuje się jako wsad naturalny krystaliczny kwarc, krystaliczne kwarcowe płytki zarodkowe, orientowane równolegle do krystalograficznych płaszczyzn dwuścianu (0001), wodny roztwór fluorku amonowego o stężeniu 10% wagowych i tlenek żelazowy Fe_2O_3 w ilości 20 g/litr roztworu. Hodowanie bezbarwnych kryształów kwarcu prowadzi się w temperaturze krystalizacji $350^\circ C$, pod ciśnieniem 240 kG/cm^2 i z szybkością wzrostu kryształów 0,5 mm/dobę.

Wyhodowane bezbarwne kryształy są przezroczyste i nie zawierają pęknięć. Po naświetleniu dawką promieniowania γ w ilości $5 \cdot 10^5$ rentgenów kryształy te zabarwiają się w półtoramilimetrowej warstwie zewnętrznej ciemnofioletowym zabarwieniem wysokiej czystości (bez odcienia przydymionego).

Przykład IV. Do autoklawu wysokich ciśnień, wykładanego miedzią ładuje się jako wsad naturalny krystaliczny kwarc, krystaliczne kwarcowe płytki zarodkowe orientowane równolegle do krystalograficznych płaszczyzn dwuścianu (0001), wodny roztwór fluorku amonowego o stężeniu 10% wagowych, tlenek żelazowy Fe_2O_3 w ilości 30 g/litr roztworu i fluorek litowy LiF w ilości 2 g/litr roztworu.

Hodowanie bezbarwnych kryształów kwarcu prowadzi się w temperaturze krystalizacji $350^\circ C$, pod ciśnieniem 240 kG/cm^2 i z szybkością wzrostu kryształów 0,35 mm/dobę. Hodowane bezbarwne kryształy są przezroczyste i nie zawierają pęknięć. Po naświetleniu promieniowaniem γ w ilości $1 \cdot 10^6$ rentgena kryształy te uzyskują ciemnofioletowe zabarwienie wysokiej czystości (bez odcienia przydymionego), równomiernie rozmieszczone w całej objętości kryształów.

Przykład V. Do autoklawu wysokich ciśnień, wykładanego miedzią ładuje się jako wsad, naturalny krystaliczny kwarc, krystaliczne kwarcowe płytki zarodkowe, orientowane równolegle do krystalograficznych płaszczyzn dwuścianu (0001), wodny roztwór fluorku amonowego o stężeniu 10% wagowych, wodorotlenek żelazowy $Fe(OH)_2$ w ilości 5 g/litr roztworu i fluorek sodowy NaF w ilości 0,5 g/litr roztworu. Hodowanie bezbarwnych kryształów kwarcu prowadzi się w temperaturze krystalizacji $350^\circ C$, pod ciśnieniem 240 kG/cm^2 i z szybkością wzrostu kryształów 0,4 mm/dobę.

Wyhodowane bezbarwne kryształy są przezroczyste i nie zawierają pęknięć. Po naświetleniu dawką promieniowania γ w ilości $1 \cdot 10^6$ rentgena, kryształy te uzyskują fioletowe zabarwienie wysokiej czystości (bez odcienia przydymionego), równomiernie rozmieszczone w całej objętości kryształów.

Przykład VI. Do autoklawu wysokich ciśnień, wykładanego miedzią, ładuje się jako wsad naturalny krystaliczny kwarc, krystaliczne kwarcowe płytki zarodkowe, orientowane równolegle do krystalograficznych płaszczyzn dwuścianu (0001), wodny roztwór fluorku amonowego o stężeniu 10% wagowych, tlenek żelazowy Fe_2O_3 w ilości 15 g/litr roztworu i azotyn litu $LiNO_2$ w ilości 1 g/litr roztworu. Hodowanie bezbarwnych kryształów kwarcu prowadzi się w temperaturze krystalizacji $350^\circ C$, pod ciśnieniem 240 kG/cm^2 , z szybkością wzrostu kryształów 0,5 mm/dobę.

Wyhodowane bezbarwne kryształy są przezroczyste i nie zawierają pęknięć. Po naświetleniu ich dawką promieniowania γ w ilości $1 \cdot 10^6$ rentgena, kryształy te uzyskują jasnofioletowe zabarwienie wysokiej czystości (bez odcienia przydymionego), równomiernie rozmieszczone w całej objętości kryształów.

Przykład VII. Do autoklawu wysokich ciśnień, wykładanego miedzią ładuje się jako wsad naturalny krystaliczny kwarc, krystaliczne kwarcowe płytki zarodkowe, orientowane równolegle do krystalograficznych płaszczyzn dwuścianu (0001), wodny roztwór fluorku amonowego o stężeniu 10% wagowych, wodorotlenek żelazowy $Fe(OH)_3$ w ilości 10 g/litr roztworu i azotan litu $LiNO_3$ w ilości 2 g/litr roztworu. Hodowanie bezbarwnych kryształów kwarcu prowadzi się w temperaturze krystalizacji $350^\circ C$, pod ciśnieniem 240 kG/cm^2 i z szybkością wzrostu kryształów 0,42 mm/dobę.

Wyhodowane bezbarwne kryształy są przezroczyste i nie zawierają pęknięć. Po naświetleniu ich dawką promieniowania γ w ilości $1 \cdot 10^6$ rentgena, kryształy te uzyskują ciemnofioletowe zabarwienie wysokiej czystości (bez przydymionego odcienia), równomiernie rozmieszczone w całej objętości kryształów.

Przykład VIII. Do autoklawu wysokich ciśnień, wykładanego policzterofluoroetylenem ładuje się jako wsad syntetyczny kwarc, zawierający glin w ilości $1 \cdot 10^{-2}\%$ wagowych, krystaliczne płytki zarodkowe, orientowane równolegle do płaszczyzn nachylonych do krystalograficznych płaszczyzn dwuścianu (0001) pod kątem 1° , wodny roztwór fluorku amonowego o stężeniu 15% wagowych, tlenek żelazowo-żelazowy Fe_3O_4 w ilości 20 g/litr roztworu i azotan sodowy $NaNO_3$ w ilości 1,5 g/litr roztworu. Hodowanie bezbarwnych kryształów kwarcu prowadzi się w temperaturze krystalizacji $300^\circ C$, pod ciśnieniem 100 kG/cm^2 i z szybkością wzrostu kryształów 0,25 mm/dobę.

Wyhodowane bezbarwne kryształy są przezroczyste i nie zawierają pęknięć. Po naświetleniu ich promieniowaniem γ w ilości $1 \cdot 10^6$ rentgena. Kryształy te uzyskują fioletowe zabarwienie bez odcienia przydymionego.

Przykład IX. Do autoklawu wysokich ciśnień, wykładanego miedzią ładuje się jako wsad naturalny krystaliczny kwarc, krystaliczne kwarcowe płytki zarodkowe, orientowane równolegle do krystalograficznych płaszczyzn dwuścianu (0001), wodny roztwór fluorku amonowego o stężeniu 8% wagowych, naturalny hematyt (Fe_2O_3) w ilości 20 g/litr roztworu i azotan sodowy NaNO_3 w ilości 2 g/litr roztworu. Hodowanie bezbarwnych kryształów kwarcu prowadzi się w temperaturze krystalizacji 400°C , pod ciśnieniem 500 kG/cm^2 i z szybkością wzrostu kryształów $0,45 \text{ mm/dobę}$.

Wyhodowane bezbarwne kryształy są przezroczyste i nie zawierają pęknięć. Po naświetleniu dawką promieniowania γ wartości $1 \cdot 10^6$ rentgena kryształy te uzyskują fioletowe zabarwienie bez przydymionego odcienia.

Przykład X. Do autoklawu wysokiego ciśnienia, wykładanego miedzią ładuje się jako wsad naturalny krystaliczny kwarc, krystaliczne kwarcowe płytki zarodkowe, orientowane równolegle do płaszczyzn nachylnych do krystalograficznych płaszczyzn dwuścianu (0001) pod kątem 3° wodny roztwór fluorku amonowego o stężeniu 10% wagowych, tlenek żelazowy Fe_2O_3 w ilości 30 g/litr roztworu i wodorotlenek litu LiOH w ilości 1 g/litr roztworu. Hodowanie bezbarwnych kryształów kwarcu prowadzi się w temperaturze krystalizacji 320°C , pod ciśnieniem 700 kG/cm^2 i z szybkością wzrostu kryształów $0,4 \text{ mm/dobę}$.

Wyhodowane bezbarwne kryształy są przezroczyste i nie zawierają pęknięć. Po naświetleniu ich dawką promieniowania γ wartości $6 \cdot 10^5$ rentgena kryształy te uzyskują fioletowe zabarwienie wysokiej jakości (bez odcienia przydymionego), równomiernie rozmieszczone w całej objętości kryształów.

Przykład XI. Do autoklawu wysokich ciśnień, wykładanego miedzią, ładuje się jako wsad naturalny krystaliczny kwarc, krystaliczne kwarcowe płytki zarodkowe, orientowane równolegle do krystalograficznych płaszczyzn dwuścianu (0001), wodny roztwór fluorku amonowego o stężeniu 10% wagowych, wodorotlenek żelazowy $\text{Fe}(\text{OH})_3$ w ilości 7 g/litr roztworu i tlenek sodowy Na_2O w ilości 0,5 g/litr roztworu. Hodowanie bezbarwnych kryształów kwarcu prowadzi się w temperaturze krystalizacji 400°C , pod ciśnieniem 1000 kG/cm^2 i z szybkością wzrostu kryształów $0,8 \text{ mm/dobę}$.

Wyhodowane bezbarwne kryształy są przezroczyste i nie zawierają pęknięć. Po naświetleniu dawką promieniowania γ o wielkości $1 \cdot 10^6$ rentgena kryształy te uzyskują fioletowe zabarwienie bez przydymionego odcienia.

Przykład XII. Do autoklawu wysokich ciśnień, wykładanego miedzią, ładuje się jako wsad naturalny krystaliczny kwarc, krystaliczne kwarcowe płytki zarodkowe orientowane równolegle do krystalograficznych płaszczyzn dwuścianu (0001), wodny roztwór fluorku amonowego o stężeniu 10% wagowych, tlenek żelazowy Fe_2O_3 w ilości 20 g/litr roztworu i węglan litu Li_2CO_3 w ilości 1 g/litr roztworu.

Hodowanie bezbarwnych kryształów kwarcu prowadzi się w temperaturze krystalizacji 450°C , pod ciśnieniem 900 kG/cm^2 i z szybkością wzrostu kryształów $0,85 \text{ mm/dobę}$.

Wyhodowane bezbarwne kryształy są przezroczyste i nie zawierają pęknięć. Po naświetleniu dawką promieniowania γ o wielkości $5 \cdot 10^5$ rentgena kryształy te uzyskują zabarwienie fioletowe o wysokiej czystości (bez przydymionego odcienia), równomiernie rozmieszczone w całej objętości kryształów.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kryształów ametystu, na drodze hodowania bezbarwnych kryształów kwarcu, w warunkach hydrotermicznych, metodą spadku temperatury w autoklawie wysokich ciśnień, na krystalicznych kwarcowych płytkach zarodkowych, z wodnych roztworów soli, zawierających żelazo, z zastosowaniem wsadu krzemionki i następującym dalej działaniem promieniowania jonizującego na wyhodowane bezbarwne kryształy kwarcu, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się płytki zarodkowe orientowane równolegle do krystalograficznych płaszczyzn dwuścianu (0001), lub płaszczyzn nachylnych do wspomnianych płaszczyzn dwuścianu pod kątem w przedziale do 15° , a jako wodny roztwór soli stosuje się wodny roztwór fluorku amonowego o stężeniu 5–30% wagowych, przy czym żelazo wprowadza się do autoklawu w postaci jego związków tlenkowych lub wodorotlenowych w ilości 5–30 g/litr roztworu fluorku amonowego i hodowanie bezbarwnych kryształów kwarcu prowadzi się w temperaturze krystalizacji $150\text{--}500^\circ\text{C}$ pod ciśnieniem $10\text{--}1200 \text{ kG/cm}^2$ i z szybkością wzrostu kryształów $0,05\text{--}1,5 \text{ mm/dobę}$.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako tlenkowe związki żelaza stosuje się tlenek Fe_2O_3 .

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako wodorotlenowe związki żelaza stosuje się wodorotlenek $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako wodne roztwory soli stosuje się wodne roztwory fluorku amonowego o stężeniu 10–15% wagowych, tlenkowe lub wodorotlenkowe związki żelaza wprowadza się do autoklawu w ilości 15–20 g/litr roztworu, a hodowanie kryształów kwarcu prowadzi się w temperaturze krystalizacji 300–350°C, pod ciśnieniem 100–240 kG/cm² i z szybkością wzrostu kryształów 0,25–0,5 mm/dobę.

5. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że przed hodowaniem bezbarwnych kryształów kwarcu do autoklawu wprowadza się nieorganiczne związki litu lub sodu w ilości 0,5–2 g/litr roztworu fluorku amonowego.

6. Sposób według zastrz. 5, z n a m i e n n y t y m, że nieorganiczne związki litu i sodu wprowadza się do autoklawu w ilości 1 g/litr roztworu fluorku amonu.

7. Sposób według zastrz. 6, z n a m i e n n y t y m, że jako nieorganiczne związki litu i sodu stosuje się fluorki, azotyny i azotany tych metali.