



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 04.02.74 (P. 168568)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.10.75

Opis patentowy opublikowano: 15.08.1977

MKP
C01b 33/12

Int. Cl.²
C01B 33/12



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Vsesojuzny Ordena Trudovogo Krasnogo Znameni
Nauchno-Issledovatel'sky Institut sinteza mineral-
nogo syrya, Alexandrov (Związek Socjalistycznych
Republik Radzieckich)

Sposób wytwarzania kryształów cytrynu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kryształów cytrynu – odmiany monokrystalicznego kwarcu, zabarwionego na żółty kolor o różnych odcieniach. Kryształy te znajdują szerokie zastosowanie jako kamienie półszlachetne w przemyśle jubilerskim.

Znany jest sposób wytwarzania kryształów cytrynu na drodze hodowania bezbarwnych kryształów kwarcu w warunkach hydrotermicznych, metodą spadku temperatury w autoklawie wysokich ciśnień, na krystalicznych kwarcowych płytkach zarodkowych, orientowanych równoległe do płaszczyzny krystalograficznej dwuścianu [0001] lub do płaszczyzn, nachylonych do wymienionej płaszczyzny dwuścianu pod kątem w przedziale do 20°, z wodnych wysokostężonych roztworów węgla sodowego przy użyciu wsadu, krystalicznego kwarcu, przy czym wyhodowane bezbarwne kryształy kwarcu poddaje się działaniu promieniowania jonizującego, co prowadzi do wystąpienia cytrynowego zabarwienia.

Niezwykle rzadko występują w przyrodzie naturalne kryształy cytrynu, nie prowadzi się więc ich przemysłowego wydobycia ze złoża.

Znany sposób wytwarzania kryształów cytrynu wykazuje następujące wady. Zła powtarzalność sposobu hodowania bezbarwnych kryształów kwarcu z potencjalnymi ośrodkami cytrynowego zabarwienia, ze względu na nieokreślone parametry fizyko-chemiczne tego procesu (temperatury krystalizacji, ciśnienia w autoklawie i szybkości wzrostu kryształów kwarcu na płytkach zarodkowych o wspomnianych powyżej orientacjach).

Niewystarczająca dla praktycznego stosowania kryszta-

2

łów cytrynu intensywność zabarwienia, uwarunkowana szczególną strukturą potencjalnych ośrodków cytrynowego zabarwienia w kryształach, otrzymywanych z roztworów węgla sodowego.

5 Kryształy, z potencjalnymi ośrodkami cytrynowego zabarwienia, po działaniu promieniowaniem jonizującym, uzyskują jedynie jasnożółte zabarwienie, co znacznie ogranicza asortyment wyrobów jubilerskich z tych kryształów.

10 Niejednorodne rozmieszczenie zabarwionych obszarów w objętości kryształu, spowodowane ciągłym rozpadem cieplnym, potencjalnych ośrodków zabarwienia cytrynowego w narastającym, na płytce zarodkowej, materiale krystalicznym po działaniu promieniowaniem jonizującym, niezależnie od czasu trwania cyklu hodowli i odpowiednio, wielkość warstwy, która narosła na płytce zarodkowej, cytrynowe zabarwienie przybiera jedynie zewnętrzną część kryształu o grubości od 1 do 4 mm. Wyklucza to możliwość racjonalnego, praktycznego wykorzystywania kryształów cytrynu, wytwarzanych wspomnianym sposobem.

25 W procesie hodowania bezbarwnych kryształów kwarcu, przy zastosowaniu wysokostężonych roztworów węgla sodowego, wytrąca się osad krzemianów sodu, które zanieczyszczają dolną część autoklawu i w istotny sposób utrudniają wydobycie z autoklawu części urządzenia, na których umieszcza się wsad. Oczyszczenie autoklawu z osadu krzemianu sodowego jest operacją pracochłonną i mało produktywną.

Celem wynalazku jest usunięcie wskazanych niedogodności. Jako podstawę postawiono zadanie opracowania

sposobu wytwarzania kryształów cytrynu, w którym proces hodowli kryształów przebiegałby przy określonych fizyko-chemicznych parametrach, co pozwoliłoby na zapewnienie dobrej odtwarzalności tego procesu, jak również opracowanie sposobu, pozwalającego na uzyskanie kryształów cytrynu intensywnie zabarwionych w całej ich objętości, z różnymi odcieniami i wykluczającego tworzenie się osadu krzemianowego, utrudniającego wyładunek autoklawu.

Sposób wytwarzania kryształów cytrynu na drodze hodowania kryształów w warunkach hydrotermicznych, metodą spadku temperatury w autoklawie wysokich ciśnień, na krystalicznych kwarcowych płytkach zarodkowych, orientowanych równoległe do płaszczyzny krystalograficznej dwuścianu [0001] lub do płaszczyzn nachylonych do wymienionej płaszczyzny dwuścianu pod kątem w przedziale do 20°, z wodnych roztworów soli z zastosowaniem wsadu, krystalicznego kwarcu, polega według wynalazku na tym, że przed hodowaniem kryształów wprowadza się do autoklawu żelazo metaliczne w ilości 2 do 20 g/l roztworu, jak również azotyny lub azotany metali alkalicznych lub nadmanganian potasowy w ilości 1 do 20 g/l roztworu, a hodowanie prowadzi się z wodnych roztworów węglanu potasowego o stężeniu 5–10% wagowych w temperaturze krystalizacji 300–345°C, pod ciśnieniem 300–1500 kg/cm² z szybkością 0,2–1 mm/dobę.

Opisane warunki prowadzenia hodowli pozwalają na otrzymanie intensywnie i jednolicie zabarwionych kryształów cytrynu o różnych odcieniach, od zielonkawego do pomarańczowego, odpowiednich do stosowania w przemyśle jubilerskim, jako półszlachetny, szlifowany materiał. W opisanych warunkach, ośrodki cytrynowego zabarwienia powstają bezpośrednio, w czasie wzrostu kryształów na skutek wbudowywania się do siatki krystalicznej domieszek w postaci jonów żelaza trójwartościowego, tworzących się w wodnym roztworze węglanu potasowego, w roztworze roboczym, podczas utleniania żelaza metalicznego, w wyniku zachodzącej reakcji z azotynami lub azotanami metali alkalicznych lub nadmanganianem potasowym. Opisywane ośrodki zabarwienia cytrynowego charakteryzują się stosunkowo dużą odpornością na działanie temperatury co zapobiega ich rozpadowi pod wpływem temperatury. W przypadku prowadzenia procesu hodowania kryształów bez dodatku związków, utleniających żelazo do jonu Fe³⁺ jony Fe²⁺ wbudowują się w kryształy, co prowadzi do uzyskania zielonkawo-burych kryształów kwarcu.

Sposób wytwarzania kryształów cytrynu według wynalazku charakteryzuje się prostotą wykonania aparatury, operacji technologicznych, eliminuje stosowanie deficytowych i kosztownych produktów wyjściowych i jest niezależnie odtwarzalny w autoklawach wysokich ciśnień o różnych objętościach.

Intensywność i odcienie cytrynowego zabarwienia kryształów wytwarzanych sposobem według wynalazku można zmieszać w sposób ukierunkowany, zależnie od wymagań użytkowników w dostatecznie szerokim zakresie na drodze regulowania szybkości wzrostu kryształów. Tak więc, ze zwiększaniem się szybkości wzrostu, nasila się intensywność zabarwienia i kryształy cytrynu przybierają odcień pomarańczowy. Ze zmniejszaniem się szybkości wzrostu, zmniejsza się intensywność zabarwienia i kryształy cytrynu przybierają zielonkawą odcień.

Z omówionych dodatków, utleniających w roboczym roztworze żelazo metaliczne do jonu Fe³⁺, niezbędnym

utworzenia ośrodków zabarwienia cytrynowego w kryształach, korzystne jest stosowanie azotynów lub azotanów metali alkalicznych, które wykazują wystarczająco dużą rozpuszczalność w roboczym roztworze węglanu potasowego.

Jako azotyny lub azotany metali alkalicznych korzystnie stosuje się azotyny lub azotany litowe. Jony litu jakby oczyszczają roztwór węglanu potasowego od niepożądanych domieszek glinu, przedostających się do roztworu z wsadu, wiążąc glin w postaci trudno rozpuszczalnych krzemianów typu cukryptytu Li Al Si O₄, co sprzyja jednolitemu narastaniu ścian ostrosłupa kryształu. W przypadku nieobecności jonów litu w roboczym roztworze zachodzi nagromadzenie się domieszek glinu i wychwytywanie ich przez rosnące kryształy cytrynu. W trakcie tego na powierzchni ścian kryształów cytrynu powstają wycinalne wypukłości, w zagłębieniach których tworzą się niezarastające kapilarne kanały, przenikające kryształy cytrynu w kierunku równoległym do osi optycznej, co w istotny sposób narusza jednorodność kryształów cytrynu.

Pożądanym jest, przed rozpoczęciem hodowli kryształów, wprowadzenie do autoklawu żelaza metalicznego w ilości 10 g/l roztworu, azotynów lub azotanów metali alkalicznych lub nadmanganianu potasowego w ilości 5 g/l roztworu i prowadzenie hodowania kryształów w temperaturze krystalizacji 335°C, pod ciśnieniem 1500 kg/cm², z szybkością 0,5–0,6 mm/dobę. Prowadzenie procesu w podanej temperaturze i ciśnieniu zapewnia wysoką wydajność tego procesu, ze względu na wystarczająco dużą szybkość wzrostu kryształów oraz zapewnia wysoką odtwarzalność procesu. Zastosowanie jeszcze większych szybkości wzrostu powoduje przekroczenie optymalnych, dla praktycznego stosowania, zakresów intensywności zabarwienia kryształów cytrynu.

Wyroby jubilerskie z mocno zabarwionych kryształów cytrynu pochłaniają wiele światła i tracą odbłask. Obniżenie ciśnienia i temperatury w stosunku do wskazanego optymalnego poziomu, na skutek pojawienia się naprężeń na powierzchni rozdziału pomiędzy płytką zarodkową, a narosłą na niej warstwą monokryształu, powoduje roztrząskiwanie kryształów cytrynu, co obniża wydajność produkcji. Oprócz tego, zmniejsza się szybkość wzrostu kryształów, a w wyniku czego i wydajność procesu.

Sposób wytwarzania kryształów cytrynu według wynalazku realizuje się jak podano niżej.

Do dolnej części autoklawu wysokiego ciśnienia, tj. do komory rozpuszczania, wprowadza się pojemnik z wsadem, kwarcem krystalicznym. Jako wsad można stosować naturalny kwarc mono- lub polikrystaliczny, kryształy kwarcu syntetycznego lub mieszaninę kryształów syntetycznego i naturalnego kwarcu. Przed wprowadzeniem do autoklawu we wsadzie umieszcza się żelazo metaliczne w postaci taśmy lub wiórków, rozprowadzając równomiernie żelazo w całej objętości wsadu. Po ustawieniu pojemnika w autoklawie, nad pojemnikiem, w środkowej części wysokości autoklawu, zamontowuje się poprzeczną przegrodkę – diafragmę z otworami, która oddziela komorę rozpuszczania od górnej części autoklawu, komory wzrostu. Następnie w komorze wzrostu instaluje się ramkę z umocowanymi na niej płytkami zarodkowymi, wykonanymi z kwarcu krystalicznego, zorientowanymi równoległe do płaszczyzny krystalograficznej dwuścianu [0001] lub do płaszczyzn, nachylonych do wymienionej płaszczyzny dwuścianu pod kątem w przedziale do 20°. Na ramce

mogą być jednocześnie umocowane płytki zarodkowe o różnych, wymienionych powyżej orientacjach. Po umieszczeniu wsadu i płytek zarodkowych, do autoklawu wlewa się roztwór roboczy, wodny roztwór węglanu potasowego, a następnie wprowadza się dodatek związków utleniających, azotyn lub azotan metalu alkalicznego, lub nadmanganian potasowy.

Wskazane dodatki można wprowadzać również do komory rozpuszczania autoklawu, do pojemnika z wsadem, przed napełnieniem autoklawu roztworem roboczym. Stopień napełniania autoklawu roztworem roboczym oblicza się uwzględniając konieczność uzyskania niezbędnej temperatury krystalizacji rzędu 300–345°C, przy danym ciśnieniu w autoklawie.

Po załadowaniu, autoklaw zamyka się hermetycznie i za pomocą grzejników elektrycznych stwarza się niezbędne warunki hodowania, pod którymi rozumie się temperaturę krystalizacji, ciśnienie w autoklawie i szybkość wzrostu kryształów. Ciśnienie w autoklawie wytwarza się wskutek zwiększania się objętości roztworu roboczego pod wpływem ogrzewania. Ponieważ proces przebiega w warunkach izochorycznych, wielkość ciśnienia jest związana funkcyjnie z temperaturą w autoklawie. Odpowiedni reżim hodowania utrzymuje się w autoklawie w ciągu całego czasu trwania cyklu krystalizacji. Czas trwania cyklu w dobach oblicza się według wzoru $t = d/V$, w którym d w mm oznacza wymaganą grubość warstwy krystalicznego cytrynu, narastającego na płytce zarodkowej; V w mm/doba oznacza szybkość wzrostu warstwy krystalicznego cytrynu, narastającego na płytce zarodkowej o wybranej orientacji. Po zakończeniu cyklu hodowania, odłącza się grzejniki elektryczne, autoklaw chłodzi się do temperatury pokojowej w sposób naturalny, otwiera się zamknięcie hermetyczne i wyładowuje się z niego ramkę z wyhodowanymi kryształami cytrynu. Kryształy zdejmują się z ramki, przemywa wodą o temperaturze pokojowej, suszy i kieruje do odbiorców.

Podane niżej przykłady objaśniają bliżej sposób według wynalazku.

Przykład I. Do autoklawu wysokiego ciśnienia ładuje się wsad, monokrystaliczny kwarc syntetyczny, płytki zarodkowe, wykonane z kwarcu krystalicznego, orientowane równoległe do płaszczyzny krystalograficznej dwuścianu [0001], wodny roztwór węglanu potasowego o stężeniu 5% wagowych, żelazo metaliczne w ilości 2 g/l roztworu i azotyn litowy LiNO_2 , w ilości 1 g/l roztworu. Hodowanie kryształów cytrynu prowadzi się w temperaturze krystalizacji 300°C, pod ciśnieniem 300 kg/cm^2 i z szybkością 0,2 mm/dobę.

Wyhodowane kryształy cytrynu wykazują jasnożółte zabarwienie o dużej czystości, równomiernie rozłożone, w całej objętości kryształów. Część, około 30%, kryształów cytrynu wykazuje rysy.

Przykład II. Do autoklawu wysokiego ciśnienia ładuje się wsad, naturalny polikrystaliczny kwarc, płytki zarodkowe, wykonane z kwarcu krystalicznego, orientowane równoległe do płaszczyzn, nachylonych do płaszczyzny krystalograficznej dwuścianu [0001] pod kątem 10°, wodny roztwór węglanu potasowego o stężeniu 5% wagowych, żelazo metaliczne w ilości 5 g/l roztworu i azotan litowy LiNO_3 , w ilości 1 g/l roztworu. Hodowanie kryształów cytrynu prowadzi się w temperaturze krystalizacji 315°C pod ciśnieniem 380 kg/cm^2 , i z szybkością 0,3 mm/dobę. Wyhodowane kryształy cytrynu wykazują złocisto-żółte zabarwienie o wysokiej czystości, równomiernie roz-

łożone w całej objętości kryształów oraz wykazują pojedyncze rysy.

Przykład III. Do autoklawu wysokiego ciśnienia ładuje się wsad, monokrystaliczny kwarc syntetyczny, płytki zarodkowe, wykonane z kwarcu krystalicznego, orientowane równoległe do płaszczyzn, nachylonych do płaszczyzny krystalograficznej dwuścianu [0001] pod kątem 18°, wodny roztwór węglanu potasowego o stężeniu 10% wagowych, żelazo metaliczne w ilości 10 g/l roztworu i azotan litowy LiNO_3 , w ilości 20 g/l roztworu. Hodowanie kryształów cytrynu prowadzi się w temperaturze krystalizacji 335°C pod ciśnieniem 1400 kg/cm^2 z szybkością 0,5 mm/dobę.

Wyhodowane kryształy cytrynu nie wykazują rys i charakteryzują się złocistożółtym zabarwieniem o wysokiej czystości, równomiernie rozłożonym w całej objętości kryształów.

Przykład IV. Do autoklawu wysokiego ciśnienia ładuje się wsad, naturalny kwarc monokrystaliczny, płytki zarodkowe, wykonane z kwarcu krystalicznego, orientowane równoległe do płaszczyzn, nachylonych do płaszczyzny krystalograficznej dwuścianu [0001] pod kątem 20°, wodny roztwór węglanu potasowego o stężeniu 10% wagowych, żelazo metaliczne w ilości 15 g/l roztworu i azotyn potasowy KNO_2 , w ilości 5 g/l roztworu. Hodowanie kryształów cytrynu prowadzi się w temperaturze krystalizacji 320°C, pod ciśnieniem 400 kg/cm^2 i z szybkością 0,4 mm/dobę.

Wyhodowane kryształy cytrynu nie mają rys, są żółtego zabarwienia, równomiernie rozłożonego w całej objętości kryształów.

Przykład V. Do autoklawu wysokiego ciśnienia ładuje się wsad, monokrystaliczny kwarc syntetyczny, płytki zarodkowe, wykonane z kwarcu krystalicznego, orientowane równoległe do płaszczyzny krystalograficznej dwuścianu [0001], jak również równoległe do płaszczyzn, nachylonych do wymienionej płaszczyzny dwuścianu pod kątem 18°, wodny roztwór węglanu potasowego o stężeniu 5% wagowych, żelazo metaliczne w ilości 10 g/l roztworu i azotyn litowy LiNO_2 , w ilości 1 g/l roztworu. Hodowanie kryształów cytrynu prowadzi się w temperaturze krystalizacji 335°C, pod ciśnieniem 1400 kg/cm^2 i z szybkością 0,6 mm/dobę.

Wyhodowane kryształy cytrynu są wysokiej jakości i wykonują intensywne złocistożółte zabarwienie.

Przykład VI. Do autoklawu wysokiego ciśnienia ładuje się wsad, mieszaninę monokrystalicznego syntetycznego i polikrystalicznego naturalnego kwarcu, płytki zarodkowe, wykonane z kwarcu krystalicznego, orientowane równoległe do płaszczyzny krystalograficznej dwuścianu 0001, jak również równoległe do płaszczyzn, nachylonych do wymienionej płaszczyzny dwuścianu pod kątem 18°, wodny roztwór węglanu potasowego o stężeniu 5% wagowych, żelazo metaliczne w ilości 20 g/l roztworu i azotan potasowy KNO_3 , w ilości 5 g/l roztworu. Hodowanie kryształów cytrynu prowadzi się w temperaturze krystalizacji 320°C, pod ciśnieniem 400 kg/cm^2 i z szybkością 0,4 mm/dobę.

Wyhodowane kryształy cytrynu mają pojedyncze rysy i wykazują żółte zabarwienie, równomiernie rozłożone w całej objętości kryształów.

Przykład VII. Do autoklawu wysokiego ciśnienia ładuje się wsad, monokrystaliczny kwarc syntetyczny, płytki zarodkowe, wykonane z kwarcu krystalicznego, orientowane równoległe do płaszczyzny krystalograficznej

dwuścianu [0001], wodny roztwór węgla potasowego o stężeniu 10% wagowych, żelazo metaliczne w ilości 12 g/l roztworu i azotyn sodowy NaNO_2 w ilości 10 g/l roztworu. Hodowanie kryształów cytrynu prowadzi się w temperaturze krystalizacji 345°C, pod ciśnieniem 1500 kg/cm² i z szybkością 1 mm/dobę.

Wyhodowane kryształy cytrynu wykazują niezadawalająco czyste, opalizujące żółte zabarwienie, w zewnętrznej warstwie kryształów jaśniejsze, i charakteryzują się guzowatą powierzchnią dwuścianu i obecnością kanałów kapilarnych w warstwie zewnętrznej o grubości 4 mm.

Przykład VIII. Do autoklawu wysokiego ciśnienia ładuje się wsad, monokrystaliczny kwarc syntetyczny, płytki zarodkowe, wykonane z kwarcu krystalicznego, orientowane równoległe do płaszczyzny krystalograficznej dwuścianu [0001], wodny roztwór węgla potasowego o stężeniu 5% wagowych, żelazo metaliczne w ilości 20 g/l roztworu i azotan sodowy NaNO_3 w ilości 10 g/l roztworu. Hodowanie kryształów cytrynu prowadzi się w temperaturze krystalizacji 320°C, pod ciśnieniem 1500 kg/cm² i z szybkością 1 mm/dobę.

Wyhodowane kryształy cytrynu wykazują intensywne opalizujące, czerwono-pomarańczowe zabarwienie. Zabarwienie to jest równomiernie rozłożone w całej objętości kryształów. Nie stwierdza się rys na kryształach.

Przykład IX. Do autoklawu wysokiego ciśnienia ładuje się wsad, naturalny kwarc polikrystaliczny, płytki zarodkowe, wykonane z kwarcu krystalicznego, orientowane równoległe do płaszczyzny krystalograficznej dwuścianu [0001], jak również równoległe do płaszczyzn, nachylonych do wymienionej płaszczyzny dwuścianu pod kątem 5°, wodny roztwór węgla potasowego o stężeniu 10% wagowych, żelazo metaliczne w ilości 10 g/l roztworu i nadmanganian potasowy KMnO_4 w ilości 5 g/l roztworu. Hodowanie kryształów cytrynu prowadzi się w temperaturze krystalizacji 335°C, pod ciśnieniem 1200 kg/cm² i z szybkością 0,6 mm/dobę. Wyhodowane kryształy cytrynu mają złocistożółte zabarwienie, rozłożone w całej objętości kryształów i nie zawierają rys.

Przykład X. Do autoklawu wysokiego ciśnienia ładuje się wsad, monokrystaliczny kwarc syntetyczny, płytki zarodkowe, wykonane z kwarcu krystalicznego, orientowane równoległe do płaszczyzny krystalograficznej dwuścianu [0001], wodny roztwór węgla potasowego o stężeniu 10% wagowych, żelazo metaliczne w ilości 10 g/l roztworu i azotan litowy LiNO_3 w ilości 5 g/l roztworu. Hodowanie kryształów cytrynu prowadzi się w temperaturze krystalizacji 345°C, pod ciśnieniem 600 kg/cm² i z szybkością 0,8 mm/dobę.

Wyhodowane kryształy cytrynu mają żółtawopomarańczowe zabarwienie w obszarach wewnętrznych, a jasnożółte zabarwienie w obszarze zewnętrznym o grubości 5 mm. W zewnętrznym obszarze występują kapilarne kanały, zakłócające jednorodność kryształów cytrynu.

Przykład XI. Do autoklawu wysokiego ciśnienia ładuje się wsad, naturalny kwarc polikrystaliczny, płytki zarodkowe, wykonane z kwarcu krystalicznego, oriento-

wane równoległe do płaszczyzny krystalograficznej dwuścianu [0001], wodny roztwór węgla potasowego o stężeniu 7% wagowych, żelazo metaliczne w ilości 5 g/l roztworu i azotan ceszu CsNO_3 w ilości 3 g/l roztworu. Hodowanie kryształów cytrynu prowadzi się w temperaturze krystalizacji 330°C, pod ciśnieniem 800 kg/cm² i z szybkością 0,4 mm/dobę.

Wyhodowane kryształy cytrynu mają jasnożółte zabarwienie, równomiernie rozłożone w całej objętości kryształów. Powierzchnia dwuścianu jest guzowata.

Przykład XII. Do autoklawu wysokiego ciśnienia ładuje się wsad, monokrystaliczny kwarc syntetyczny, płytki zarodkowe, wykonane z kwarcu krystalicznego, orientowane równoległe do płaszczyzny krystalograficznej dwuścianu [0001], jak również równoległe do płaszczyzn, nachylonych do wymienionej płaszczyzny dwuścianu pod kątem 18°, wodny roztwór węgla potasowego o stężeniu 7% wagowych, żelazo metaliczne w ilości 10 g/l roztworu i azotan litowy LiNO_3 w ilości 5 g/l roztworu. Hodowanie kryształów cytrynu prowadzi się w temperaturze krystalizacji 335°C, pod ciśnieniem 1500 kg/cm² i z szybkością 0,5 mm/dobę.

Wyhodowane kryształy cytrynu nie zawierają rys i charakteryzują się intensywnym żółtym zabarwieniem z pomarańczowym odcieniem. Kryształy są równomiernie zabarwione w całej objętości narosłej monokrystalicznej warstwy.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kryształów cytrynu na drodze hodowania kryształów w warunkach hydrotermicznych, metodą spadku temperatury w autoklawie wysokich ciśnień, na krystalicznych kwarcowych płytkach zarodkowych, orientowanych równoległe do płaszczyzny krystalograficznej dwuścianu [0001] lub do płaszczyzn, nachylonych do wymienionej płaszczyzny dwuścianu pod kątem w przedziale do 20°, z wodnych roztworów soli z zastosowaniem wsadu, krystalicznego kwarcu, **znamienny tym**, że przed hodowaniem kryształów wprowadza się do autoklawu żelazo metaliczne w ilości 2–20 g/l roztworu, jak również azotyny lub azotany metali alkalicznych lub nadmanganian potasowy w ilości 1–20 g/l roztworu, a hodowanie kryształów prowadzi się z wodnych roztworów węgla potasowego o stężeniu 5–10% wagowych w temperaturze krystalizacji 300–345°C, pod ciśnieniem 300–1500 kg/cm² z szybkością 0,2–1 mm/dobę.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako azotyny lub azotany metali alkalicznych stosuje się azotyny lub azotany litowe.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przed hodowaniem kryształów wprowadza się do autoklawu żelazo metaliczne w ilości 10 g/l roztworu, azotyny lub azotany metali alkalicznych lub nadmanganian potasowy w ilości 5 g/l roztworu, a hodowanie kryształów prowadzi się w temperaturze 335°C, pod ciśnieniem 1500 kg/cm² i z szybkością 0,5–0,6 mm/dobę.