

О ЗАРОЖДЕНИИ КРИСТАЛЛОВ

Н. Фукс, Москва

В настоящее время можно считать прочно установленным, что все физические и химические процессы, ведущие к образованию новой фазы в первоначально однородной среде, как-то: плавление и затвердевание кристаллических веществ, кипение и конденсация, кристаллизация из растворов, аллотропические превращения, диссоциация твердых соединений и т. д., всегда начинаются в отдельных точках системы, так называемых „зародышах“, и отсюда уже распространяются дальше, протекая при этом исключительно на поверхности раздела обеих фаз.

Благодаря этому обстоятельству кинетика всех вышеперечисленных, столь различных по существу процессов имеет весьма сходный характер. Во всех случаях возникновение новой фазы является следствием двух последовательных процессов—образования зародышей и их роста. Между этими процессами существует глубокое различие. Рост зародышей, если только он термодинамически возможен, то действительно всегда и происходит, причем в случае физических превращений почти всегда с конечной скоростью, в первом приближении пропорциональной некоторой величине („пересыщению“, „переохлаждению“ и т. д.), показывающей, как далеко находится система от равновесного состояния. Наконец, скорость роста зародышей обычно является определенной, постоянной при данных условиях, легко определимой из опыта величиной.

Совершенно иначе дело обстоит со скоростью образования зародышей. При малом пересыщении (переохлаждении и т. д.) она практически всегда равна нулю, но, начиная с известного значения пересыщения, резко возрастает. Более быстрое возрастание скорости образования зародышей при увеличении пересыщения по сравнению со скоростью их роста обуславливает между прочим повышение дисперсности образующейся системы с увеличением пересыщения — весьма общее и важное явление, нередко впрочем маскируемое вторичными процессами: коагуляцией или срастанием капелек или кристалликов, рекристаллизацией и т. д. Далее, скорость образования зародышей во всех случаях оказывается величиной, в высокой степени непостоянной, плохо репродуцируемой, зависящей от целого ряда обстоятельств, нередко ускользающих от внимания экспериментатора.

Из сказанного следует, что при изучении кинетики фазовых превращений необходимо отдельно исследовать каждую из двух вышепоименованных стадий процесса. В настоящей статье мы остановимся на одной из них — на образовании зародышей, причем ограничимся одним из самых интересных и практически самым важным, а потому более всего исследовавшимся случаем, — образованием кристаллических зародышей в жидкостях. Литература по этому вопросу чрезвычайно обширна, однако, при чтении ее нельзя отделаться от мысли, что ни в одной области физической химии не было, пожалуй, затрачено столько труда с такими скромными результатами. Объясняется это двумя причинами: во-первых, большинство исследователей, работавших в этой области, занималось ею „между прочим“, не считая ее изучение своей основной задачей, и поэтому, как правило, было плохо знакомо с предыдущими теоретическими и экспериментальными работами по этому вопросу, так что между отдельными группами работ нет почти никакой преемственности или связи. Во-вторых, почти во всех этих работах обращалось слишком мало внимания на второстепенные обстоятельства (о которых речь будет ниже), в действительности играющие здесь решающую роль.

Чрезвычайная разбросанность и взаимная оторванность многочисленных работ по кристаллизации жидкостей, обилие экспериментальных данных, нередко противоречивых и ненадежных, невозможность использования их для проверки тех или иных теорий благодаря наличию различных „побочных“ обстоятельств—все это делает систематическое изложение вопроса о зарождении кристаллов весьма трудной и неблагодарной задачей. Может быть, по этой причине и не существует ни одного более или менее полного обзора по этому вопросу, если не считать обзора, составленного свыше 30 лет тому назад В. Оствальдом в его „Lehrbuch der allgemeinen Chemie“, * к которому мы и отсылаем читателей, желающих более подробно ознакомиться со старой литературой по кристаллизации жидкостей. Обзоры же, имеющиеся в известных книгах Фрейндлиха, Иеллинека, Таммана и др., являются настолько неполными, особенно в теоретической части, что не дают даже правильного представления о современном состоянии вопроса.

Ввиду обширности литературы, в настоящем обзоре могли быть приведены лишь важнейшие экспериментальные результаты и теоретические взгляды; однако и этот отобранный материал все еще настолько велик, что, во избежание излишней объемистости обзора, нам пришлось придать ему весьма сжатый, местами даже конспективный характер. Порядок изложения нами выбран следующий: в первой части обзора приводятся (с самыми необходимыми ком-

* До последнего времени предполагалось, что по крайней мере плавление кристаллов может происходить одновременно во всей их массе, однако, в еще неопубликованной работе Фольмера ему удалось показать, что плавление кристаллов начинается всегда с углов и ребер и затем идет вглубь кристалла, так что и здесь мы не встречаем исключения из общего правила.

ментариями) важнейшие экспериментальные данные, во второй излагается теория вопроса.

І. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Как уже указывалось, при малом пересыщении раствора (или переохлаждении жидкости) скорость образования кристаллических зародышей практически равна нулю—спонтанная кристаллизация невозможна. Факт существования пересыщенных растворов и переохлажденных жидкостей представляет исключительную важность для выяснения механизма зарождения кристаллов. Поэтому открытие явления переохлаждения (воды) Фаренгейтом² в 1724 г. можно считать началом научного исследования излагаемого здесь вопроса. Интересно, что уже в этой первой работе по переохлаждению жидкостей было сделано важное наблюдение, значение которого было впрочем понято лишь спустя 150 лет—именно, что в запаянных стеклянных шариках, особенно если воздух из них был откачан, переохладить воду гораздо легче, чем в открытом сосуде. Если же затем впустить в шарики воздух, находящаяся в них вода немедленно закристаллизовывается.

Существование пересыщенных растворов было открыто Ловицом³ (1785 г.), обнаружившим при этом следующие важные факты: 1) пересыщенный раствор немедленно кристаллизуется, если бросить в него кристаллик вещества, содержащегося в растворе, между тем как кристаллики других веществ не оказывают никакого действия. Аналогичное явление Ловиц установил и для переохлажденных жидкостей. 2) Кристаллизация растворов всегда начинается в отдельных точках жидкости, из которых затем распространяется во все стороны.

По опытам Гэй-Люссак⁴ (1813) доступ воздуха к пересыщенным растворам вызывает их кристаллизацию, как и в случае переохлажденной воды. Встряхивание растворов приводит к кристаллизации только в открытых сосудах, так что и здесь можно предполагать действие воздуха. Предохранение растворов от соприкосновения с воздухом посредством слоя масла и т. д. производит такое же действие, как и запайвание сосуда. Гэй-Люссак отмечает также весьма плохую репродуцируемость опытов с пересыщенными растворами и зависимость результатов от целого ряда обстоятельств. Циц⁵ (1815) заметил, что в присутствии воздуха кристаллизация всегда начиналась у поверхности жидкости, что также указывало на кристаллизующее действие воздуха.

Наблюдения Лёвеля⁶ (1855), показавшего, что при фильтровании или продолжительном отстаивании воздуха он теряет свою кристаллизационную активность, казалось бы, ясно указывали на то, что все дело не в самом воздухе, а в взвешенных в нем частицах; однако этот вывод был сделан лишь через 10 лет Виолеттом⁷ и Гернецом⁸. Толчком для работ этих авторов, пришедших одновременно и независимо друг от друга к почти тождественным выводам (1865), послужила выработанная незадолго перед этим Пастером бактериологическая методика стерильных культур. Аналогия

между заражением питательного субстрата взвешенными в воздухе бактериями и кристаллизацией пересыщенного раствора под действием частиц пыли очевидна, а методы исследования этих двух явлений должны иметь между собой много общего. Рядом остроумных опытов Виолетт и Гернец доказали, что кристаллизация пересыщенных растворов серноокислого натрия вызывается исключительно попаданием в них взвешенных в воздухе мельчайших кристалликов декагидрата этой соли; все же пылинки другого рода не оказывают никакого действия.

В условиях, исключающих попадание кристалликов декагидрата, например, в запаянных сосудах, растворы (при небольшом пересыщении) могут сохраняться, не кристаллизуясь, годами.

Кристаллизация растворов при соприкосновении с различными телами оказалась в действительности обусловленной осевшими на последних из воздуха теми же кристалликами декагидрата. После промывания, перекристаллизации и т. д. эти тела теряли свою активность. Аналогичные наблюдения были сделаны и над растворами некоторых других солей.

По опытам Гернеца некоторые соли выкристаллизовываются также при соприкосновении их растворов с кристаллами других веществ, однако, возможно, что в последних соответствующая соль содержалась в виде ничтожной примеси. Безусловным зародышевым действием, как показал Лекок-де-Буабодран⁹ (1866), обладают кристаллики веществ, изоморфных с растворенным, впрочем лишь при не очень малом пересыщении.

Весьма важно следующее наблюдение Гернеца: соли, даже хорошо растворимые, иногда так крепко въедаются в различные твердые тела (например стенки сосуда), что лишь с большим трудом могут быть отмыты. Благодаря этому легко впасть в ошибку и приписать кристаллизующее действие самим твердым телам, как это и случилось с некоторыми авторами, пытавшимися опровергнуть выводы Виолетта и Гернеца. Вышеуказанным обстоятельством, между прочим, объясняется и то давно известное явление, что некоторые реакции осаждения, применяемые в аналитической химии для открытия элементов, хорошо удаются только в той посуде, в которой они производились раньше.¹⁰

Вильгельм Оствальд¹¹ задался целью выяснить весьма интересный вопрос—о минимальном размере кристалликов, еще способных вызывать кристаллизацию пересыщенных растворов (1897). К сожалению, метод, примененный Оствальдом, позволял определить только минимальный *вес* кристаллической затравки, и так как число отдельных кристалликов в затравке не измерялось, эти опыты имеют только качественное значение—они показывают, что очень маленькие кристаллики действительно не вызывают кристаллизации слабо пересыщенных растворов.

Уже в работах Виолетта и Гернеца отмечался тот факт, что при достаточно большом пересыщении кристаллизация растворов происходит и в условиях, исключающих возможность попадания зародышей извне. Более обстоятельно исследовавший этот вопрос де-

Коппэ¹² (1872) пришел к выводу, что для растворов каждого вещества существует некоторое критическое пересыщение, выше которого они кристаллизуются спонтанно, т. е. без всякого внешнего воздействия. Точное определение этого пересыщения оказалось впрочем невозможным, так как результаты отдельных опытов весьма сильно различались между собой. Огромное значение в этих опытах, как подчеркивает де-Коппэ, имеет фактор времени, именно за исключением двух крайних случаев очень больших и очень малых пересыщений нельзя просто говорить о том, кристаллизуется ли данный раствор или нет, а приходится иметь дело с средней продолжительностью жизни этого раствора, т. е. с временем, по истечении которого образуется первый кристалл. Так как это время, как показали последующие исследования, непрерывно хотя и резко возрастает при уменьшении пересыщения, то, конечно, ни о каком критическом пересыщении говорить здесь не приходится, и оставалась теория „метастабильного“ и „лабильного“ состояний, разделенных резкой границей, оказалась неприменимой к рассматриваемым явлениям. Впрочем вследствие специфического вида зависимости средней продолжительности жизни или вероятности кристаллизации растворов от пересыщения, именно, что в известной „критической“ области концентраций вероятность кристаллизации раствора чрезвычайно быстро возрастает с пересыщением, представляется целесообразным сохранить представление о „границе метастабильности“ или „критическом пересыщении“, расположенном внутри вышеупомянутой области.

Однако и такая трактовка понятия о границе метастабильности нуждается в еще одной, весьма существенной, оговорке. Как показал Яффе¹³ (1903), многократная фильтрация растворов через слой ваты значительно повышает их устойчивость, т. е. увеличивает критическое пересыщение. Аналогичный эффект производит по опытам Фюхтбауэра¹⁴ (1904) и фильтрование переохлажденных жидкостей. Таким образом нет никакого сомнения в том, что в опытах де-Коппэ и других исследователей „спонтанная“ кристаллизация фактически происходила под действием каких-то взвешенных в жидкости твердых частиц, служивших зародышами. На это указывает и чрезвычайно плохая воспроизводимость опытов. Так как она имела место и в фильтрованных жидкостях, то вряд ли можно сомневаться, что и в этих последних происходила кристаллизация на прошедших через фильтр частицах.

Мы видим, что положение вещей после работ Яффе и Фюхтбауэра сделалось до известной степени аналогичным тому, какое было после открытия Лёвелем кристаллизующего действия атмосферной пыли. Дальнейший ход исследования, естественно, должен был бы направиться в сторону тщательного удаления взвешенных в жидкости частиц и выяснения их природы. К сожалению, исследование пошло по другому пути—пути полного пренебрежения ролью взвешенных частиц. Виновником этого был ученый, заслуги которого в области изучения межфазовых превращений, вообще говоря, огромны—мы имеем в виду Тамманна.

Тамманн и его сотрудники изучали преимущественно кристаллизацию некоторых органических жидкостей: салола, бензофенона, пиперина и т. д., обладающих сильно выраженной способностью к переохлаждению, причем пользовались следующей, выработанной Тамманном¹⁵ (1898) методикой. Переохлажденная жидкость выдерживается в течение определенного промежутка времени при температуре, значительно ниже температуры плавления, после чего образовавшиеся субмикроскопические кристаллические зародыши „проявляются“, т. е. выражаются при температуре, настолько близкой к температуре плавления, что при ней новые зародыши уже не могут образоваться. Определяется зависимость между числом зародышей, величиной и продолжительностью переохлаждения („экспозиции“) жидкости. Оказалось, что для всех исследованных веществ скорость образования зародышей сперва растет с переохлаждением, достигает максимального значения и затем постепенно падает до нуля. Добавка различных веществ, растворимых и нерастворимых в жидкости, может весьма сильно изменить скорость образования зародышей как в сторону ее возрастания, так и в сторону убывания.

Число зародышей возрастает с временем „экспозиции“, причем скорость их образования либо остается постоянной, либо с течением времени увеличивается.

Кроме вышеуказанного обстоятельства—полного пренебрежения ролью взвешенных в жидкости твердых частиц, метод Тамманна вызывает еще одно серьезное возражение: зародыши достаточно малого размера при „проявлении“ должны не расти, а плавиться, так как температура плавления кристаллов зависит от их размера. Так как при значительных переохлаждениях скорость роста кристаллов колоссально замедляется, то вполне возможно, что большинство образовавшихся при таких переохлаждениях зародышей испытывает эту участь, чем и объясняются наблюдения Тамманна.

Как бы то ни было, благодаря огромному авторитету Тамманна примененная им методика и достигнутые с ее помощью результаты получили всеобщее признание, вошли во все учебники и несомненно значительно затормозили исследование вопроса о механизме зарождения кристаллов.

Чрезвычайно важно следующее наблюдение, сделанное Тамманном и его сотрудниками¹⁶: способность жидкостей к переохлаждению в высокой степени зависит от их предшествующей истории, именно—предварительное нагревание жидкости увеличивает эту способность, причем тем сильнее, чем выше температура и продолжительность нагревания. Такой же эффект был обнаружен Тамманном¹⁷ и Вебстером¹⁸ в случае расплавленных металлов (обстоятельство, имеющее, повидимому, большое значение при термической обработке металлов) и Ричардсом¹⁹—в пересыщенных растворах. Явление это имеет, повидимому, весьма общий характер, охватывая все случаи образования новой фазы.

Значительным шагом вперед была работа Гиншельвуда и Гартлея²⁰ (1922), исследовавших кристаллизацию р-толуидина по следую-

щему методу: большое число запаянных ампулок с расплавленным веществом погружалось в термостат и отмечалось число проб, закристаллизовавшихся за определенный промежуток времени. Результаты этой работы показаны графически на рис. 1, где на оси абсцисс отложено время в минутах, а на оси ординат—процент закристаллизовавшихся при различных температурах проб. Температура плавления *p*-толуидина 43,3° С.

Эти результаты вносят прежде всего значительный корректив в утверждение Тамманна о непрерывном возрастании числа зародышей со временем, оказывающееся верным только при сравнительно непродолжительном наблюдении. В действительности же общее число зародышей, содержащихся или образующихся в данном объеме жидкости при определенном переохлаждении, ограничено. Этот факт

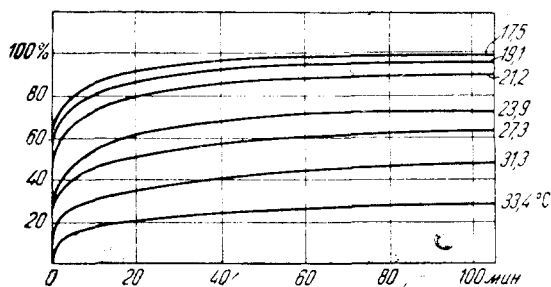


Рис. 1.

сам по себе заставляет предполагать, что кристаллизация *p*-толуидина вызвана какими-то взвешенными в жидкости частицами. На это указывает и другое наблюдение: продолжительным нагреванием в запаянной трубке можно лишить *p*-толуидин способности к самопроизвольной кристаллизации, однако, при лежании пробы на воздухе эта способность быстро восстанавливается (пыль). Как мы увидим ниже, Гиншельвуд и Гартлей смогли на основании полученных ими кривых произвести даже любопытный анализ дисперсности, содержащейся в образце *p*-толуидина пыли. Действие предварительного нагревания эти авторы объясняют постепенным растворением пыли.

Бильманн и Китт²¹ (1933) обнаружили, что уничтожение способности к самопроизвольной кристаллизации возможно также посредством центрифугирования жидкости (пиперонал и аллокоричная кислота), что ясно указывает на решающую роль взвешенных частиц в этом явлении. Еще убедительнее опыты Мейера и Пфаффа²² (1934), проведенные с рядом органических веществ (салол, бензофенон, ацетофенон и др.). Оказалось, что такое же действие, как и центрифугирование, производит фильтрование жидкостей через мелкопористый стеклянный шоттовский фильтр с средним размером пор в 1,5 μ . В тех случаях, когда такое фильтрование оказывалось недостаточно эффективным и жидкость при до-

статочном продолжительном и сильном охлаждении все-таки закристаллизовывалась, успех неизменно достигался тем, что жидкость перед фильтрованием короткое время переохлаждали, т. е. давали вырасти на пылинках кристалликам, уже неспособным проходить через фильтр.

Обработанные таким образом и помещенные в запаянные трубки жидкости было невозможно заставить закристаллизоваться никакими способами. Ни встряхивание, ни продолжительное охлаждение вплоть до температуры жидкого воздуха не вело к цели. При вскрытии же ампулки жидкость быстро закристаллизовывалась.

Вопрос о том, является ли невозможность спонтанной кристаллизации в отсутствии взвешенных частиц общим свойством *всех* переохлажденных жидкостей, остается пока открытым.

Чрезвычайно показательно следующее наблюдение Мейера и Пфаффа. Они „заражали“ профильтрованную жидкость кристалликами того же вещества, заведомо не содержащими взвешенных частиц. После расплавления закристаллизовавшейся массы получалась снова жидкость, неспособная к самопроизвольной кристаллизации. Отсюда следует важный вывод, что взвешенные частицы, способствующие кристаллизации, не могут быть свободно плавающими в жидкости микроскопическими кристалликами того же вещества, как это предполагают Блох, Бриггс и Кун²³.

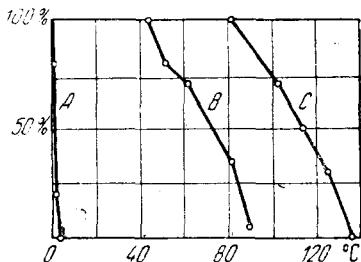


Рис. 2.

Из вышесказанного ясно следует, что Тамманном и его школой, по существу говоря, исследовалась не спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей, а кристаллизующее действие каких-то частиц неизвестного происхождения. Это обстоятельство лишает работы Тамманна по зарождению кристаллов значительной части их научной ценности.

Специальному изучению кристаллизующего действия твердых частиц посвящена работа Ричардса¹⁹ (1932), применявшего нижеследующую методику: он растирал кристаллы салол (или бензофенона) с небольшим количеством того или иного вещества, помещал расплавленную смесь в запаянные трубки, нагревал их в течение 2 часов до определенной температуры, охлаждал до 25°C и определял процент проб, закристаллизовавшихся в течение 2 часов. Результаты одной серии опытов Ричардса показаны на рис. 2, где по оси абсцисс отложена величина перегрева проб бензофенона (разность между температурой нагревания и температурой плавления веществ), по оси ординат — процент закристаллизовавшихся проб. Кривая А относится к продажному бензофенону без всяких добавок, В — к бензофенону с примесью древесного угля, С — с примесью толченого кварца. Сильное действие оказывает также толченное стекло, слюда и т. д.

Таким образом присутствие некоторых твердых веществ значительно увеличивает продолжительность нагревания, необходимого для „деактивации“ проб, т. е. для того, чтобы сделать их неспособными к спонтанной кристаллизации. Очень существенно, что при примешивании этих веществ к расплавленной жидкости они не дают никакого эффекта. Если же теперь заставить смесь закристаллизоваться и снова расплавить, эффект получается, хотя и несколько более слабый, чем при растирании твердой смеси. Любопытно, что сильное встряхивание ведет к немедленной кристаллизации проб смеси, нагревавшихся не очень долго и не потерявших еще способности к спонтанной кристаллизации, и совершенно не действует на пробы, потерявшие эту способность. Действие встряхивания, повидимому, основано на том, что оно ведет к столкновениям и трению между твердыми частицами.

Совершенно ту же роль, что и взвешенные частицы, может, очевидно, играть любое твердое тело, погруженное в переохлажденную жидкость или пересыщенный раствор, в том числе и стенки сосуда, в которой она находится. Справедливость этого предположения подтверждается вышеупомянутыми наблюдениями над влиянием посуды на успех некоторых аналитических реакций и особенно работой Рогинского, Сена и Зельдовича²⁴ (1932) о кристаллизации нитроглицерина. Заставить нитроглицерин закристаллизоваться, вообще говоря, довольно трудно. Однако уже давно замечено, что если это каким-нибудь образом удалось сделать, то после расплавления кристаллов повторная кристаллизация удастся весьма легко, причем образуется всегда та же кристаллическая форма, из которой расплав был получен (нитроглицерин кристаллизуется в двух формах). При этом свойства расплавов, полученных из обеих форм, оказались совершенно тождественными. Поэтому вышеупомянутые авторы справедливо приписали это любопытное явление влиянию стенок сосуда и доказали свое предположение, выливая расплавленный нитроглицерин в другой сосуд—в большинстве случаев перелитый нитроглицерин не закристаллизовывался. Те же случаи, когда кристаллизация все же имела место, вполне могут быть объяснены действием взвешенных частиц (неучтенным авторами этой работы).

При более продолжительном нагревании нитроглицерина он перестает кристаллизоваться даже в том же сосуде, в котором был расплавлен. В этом случае кристаллизация достигается лишь потиранием стенок стеклянной палочкой. Та же операция, однако, не приводит к цели в стакане, не бывшем в соприкосновении с кристаллическим нитроглицерином. Аналогия между этими наблюдениями и опытами Ричардса, как мы видим, почти полная.

Упомянем еще об опытах Кротова,²⁵ нашедшего, что полированная поверхность металла или стекла не действует на переохлажденный салол или бензофенол. Обработанная же наждачной бумагой вызывает кристаллизацию. Повидимому, при такой обработке в царапины забиваются трудно удалимые частицы какого-то органического вещества, служащие зародышами.

Контактное действие различных минералов на пересыщенные растворы некоторых солей количественно было впервые исследовано Фольмером и Вебером²⁶ (1926), применявшими весьма чистые (профильтрованные через ультрафильтр) растворы. Оказалось, что на поверхности всех исследованных минералов кристаллизация начинается при значительно меньшем пересыщении, чем внутри раствора, причем действие различных минералов и даже различных граней одного и того же минерала весьма специфично. Особенно активными являются углы и ребра кристаллов. Странский и Кулельев²⁷ (1929) показали, что кристаллизующее действие минералов тем сильнее (т. е. кристаллизация начинается при тем меньшем пересыщении), чем больше сходство в кристаллической структуре минерала и растворенной соли. В тесной связи с кристаллизующим действием поверхности твердых тел находится, конечно, и многократно описанное в литературе явление определенной ориентации образовавшихся на поверхности кристалликов по отношению к последней.

Общеизвестно и явление кристаллизации пересыщенных растворов при потирании стенок сосуда стеклянной палочкой, причем в химической литературе описаны сотни случаев, когда эта операция вызывала кристаллизации и сотни таких, когда она не давала никакого эффекта. Несомненно, что эффективность потирания должна зависеть не только от природы растворенного вещества и растворителя, но и от степени пересыщения, предварительной обработки стенок сосуда и т. д. К сожалению, это явление еще ни разу не было исследовано количественно (т. е. с учетом степени пересыщения).

Фрике²⁸ (1932) установил, что вместо стеклянной палочки можно с таким же успехом тереть стенку стеклянного сосуда любым твердым телом и что действие потирания заключается в обнажении свежей поверхности стекла, не бывшей в соприкосновении с воздухом, водой и т. д. Поэтому такой же эффект дает разламывание стекла под раствором. При соприкосновении с воздухом или промывании свежее образованная поверхность стекла делается неактивной.

На том же основана, повидимому, и наблюдающаяся иногда кристаллизация раствора при сильном встряхивании; от стенок, вероятно, отрываются при этом кусочки стекла.

Наконец, в последнее время было обнаружено значительное ускоряющее действие на кристаллизацию переохлажденных жидкостей сильных электрических полей,²⁹ быстро-переменных токов, рентгеновских лучей³⁰ и т. д. К сожалению, во всех этих работах применялись непрофильтрованные жидкости, так что неизвестно, образовывались ли новые зародыши или только ускорялся рост существующих.

Упомянем в заключение об интересном наблюдении В. Фишера³¹ (1922): по скорости роста кристаллов и образования зародышей можно разбить все соли на две группы. К первой, быстро кристаллизующейся группе относятся соли, образованные моновалент-

ными ионами и кристаллизующиеся без гидратной воды, т. е., иначе говоря, соли, образованные слабо гидратированными ионами; к второй—медленно кристаллизующейся—остальные соли. К сожалению, применявшаяся Фишером методика позволяла получать только результаты качественного характера.

Т Е О Р И Я

Прежде чем приступить к изложению современной теории зарождения кристаллов, необходимо вкратце остановиться на взглядах, высказанных по этому вопросу де-Коппэ и Тамманом, так как эти взгляды получили широкое распространение и излагаются в некоторых современных руководствах по физической и коллоидной химии без всякого указания на существование других теорий.

По де-Коппэ³² (1872) в образовании кристаллов могут принимать участие только те молекулы жидкости, кинетическая энергия которых лежит в определенных, сравнительно узких пределах. Принимая во внимание максвелловское распределение скоростей, отсюда вытекает найденная Тамманом зависимость между величиной переохлаждения и скоростью образования зародышей, характеризующаяся наличием максимума этой скорости при известном переохлаждении. Кроме абсолютной необоснованности гипотезы де-Коппэ, мы теперь знаем, что кривые Тамманна не имеют ничего общего с спонтанной кристаллизацией.

Теория самого Тамманна (1902), которую он продолжает защищать до самого последнего времени,³³ основана на предположении, что в каждой жидкости существует два рода молекул—„изотропные“ и „анизотропные“ и что кристаллы могут образовываться только из последних. Скорость перехода одних молекул в другие возрастает с температурой, но, вообще говоря, мала. Повышение температуры сдвигает равновесие в сторону образования изотропных молекул и этим, по Тамману, объясняется ухудшение кристаллизационной способности жидкостей при продолжительном их нагревании.

Если бы теория Тамманна была верна, то в зависимости от процентного содержания молекул того и другого рода в жидкости, т. е. от ее предшествующей истории, должны были бы в какой-то мере меняться не только способность жидкости к кристаллизации, но и другие ее свойства, чего в действительности не наблюдается. Поэтому обсуждение теории Тамманна мы считаем излишним.

Современная теория процесса образования новой фазы ведет свое начало от Гиббса³⁴ (1875—1878), взгляды которого по этому вопросу сводятся к следующему.

Изолированная система является, как известно, устойчивой, если при любом возможном *бесконечно малом* изменении ее состояния, при котором энергия ее остается постоянной, приращение энтропии ≤ 0 . Если это условие соблюдается и при любом *конечном* изменении состояния системы, то устойчивость можно назвать абсолютной. Если для некоторых конечных изменений приращение энтропии больше нуля, мы можем назвать систему относительно

устойчивой.* Таковыми являются, например, пересыщенные растворы, энтропия которых возрастает при кристаллизации на конечную величину.

С точки зрения классической термодинамики система может быть выведена из такого состояния только посредством внешнего воздействия, т. е. при затрате известной работы A , которую, по мнению Гиббса, и можно принять за меру устойчивости метастабильной системы.

Для уяснения физического значения величин A рассмотрим простейший частный случай образования новой фазы — конденсацию пересыщенного пара. Для каждой степени пересыщения существует определенный размер капель жидкости, при котором они находятся в равновесии с паром, причем для не очень больших пересыщений, т. е. для капель, радиус которых велик по сравнению с радиусом действия молекулярных сил, этот размер дается известным уравнением Кельвина:

$$RT \ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\sigma M}{r\gamma}, \quad (1)$$

где p — давление пересыщенного, p_0 — насыщенного пара, σ — поверхностное натяжение, M — молекулярный вес, γ — плотность жидкости и r — радиус капли.

Для того чтобы сконденсировать пар, достаточно образовать внутри его каплю жидкости с радиусом, превышающим r хотя бы на ничтожную величину, так как такая капля будет дальше расти самопроизвольно. Поэтому A равно работе изотермического обратимого образования из пересыщенного пара „равновесной“ капли с радиусом r . В том случае, если масса пара велика по сравнению с массой капли, эта работа, как показал Гиббс, равна одной трети свободной поверхностной энергии капли:

$$A = \frac{1}{3} S \sigma = \frac{4}{3} \pi r^2 \sigma \quad (2)$$

(где S — поверхность капли).

При бесконечно малом пересыщении r , а следовательно, и A бесконечно велики — система абсолютно стабильна. При возрастании пересыщения r и A чрезвычайно быстро уменьшаются, относительная устойчивость системы падает.

Совершенно аналогично обстоит дело и при образовании новой жидкой или газообразной фазы внутри жидкости, с той разницей, что вместо уравнения Кельвина радиус зародыша определится посредством других эквивалентных уравнений. В случае образования кристаллической фазы находящийся в равновесии с жидкостью кристаллик должен, как показал Гиббс,³⁵ удовлетворять условию, чтобы его свободная поверхностная энергия имела минимальное значе-

* Так как Гиббс не дает таким системам какого-нибудь специального названия, мы будем в дальнейшем называть их, следуя Оствальду, метастабильными.

ние (при данном объеме). Это условие, очевидно, определяет кристаллическую форму зародыша. Работа же его образования выражается формулой, аналогичной формуле (2):

$$A = \frac{1}{3} \sum S_i \sigma_i, \quad (2')$$

где суммирование распространяется на все грани зародыша.

Гиббс рассматривает также процесс образования новой фазы на поверхности раздела между двумя фазами.³⁶ Здесь зародыш имеет форму чечевицы (рис. 3). И в этом случае работа образова-

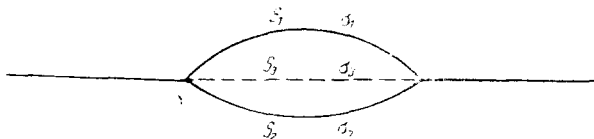


Рис. 3.

ния равновесного зародыша равна $\frac{1}{3}$ изменения свободной поверхностной энергии системы, т. е.

$$A = \frac{1}{3} [\sigma_1 S_1 + \sigma_2 S_2 - \sigma_3 S_3]. \quad (2'')$$

Значение букв S_i и σ_i ясны из чертежа.

Идеи Гиббса, относящиеся к процессу образования новой фазы, разделили участь других его творений — они остались непонятыми и незамеченными современниками* и лишь спустя 50 лет были открыты в трудах Гиббса Фольмером.

Крупным шагом вперед в понимании механизма зарождения кристаллов является работа Кюстера³⁷ (1903), пытавшегося следующим образом теоретически обосновать существование гипотетической „границы метастабильности“. Чем выше пересыщение раствора (или переохлаждение жидкости), тем меньше размер кристалликов, находящихся в равновесии с жидкостью. Однако это уменьшение размера кристаллов возможно только до известного предела, который Кюстер называет „примитивным кристаллом“, т. е. таким, в котором содержится минимальное количество атомов, необходимое для построения одной кристаллической ячейки. Очевидно, зарождение всякого кристалла должно начаться с образования такого „примитивного кристаллика“, которое по мнению Кюстера происходит спонтанно. Дальнейшая судьба „примитивного кристаллика“ зависит от концентрации раствора. Если она больше растворимости „примитивного кристаллика“, он будет расти дальше, если меньше — он растворится. Таким образом граница метастабильности определяется просто растворимостью (или температурой плавления) „примитивных кристалликов“. Однако по мнению Кюстера зарождение кристаллов возможно и в метастабильных растворах, так как благодаря флуктуациям концентрация в отдельных точках может

* В том числе и В. Оствальдом, переводившим труды Гиббса на немецкий язык, несмотря на то, что Оствальд, как мы уже видели, сам много работал над исследованием метастабильных систем.

превысить граничную, но вероятность такого события, а следовательно и появления кристалла должна быстро падать с уменьшением концентрации. Аналогичный эффект в переохлажденных жидкостях производят флуктуации температуры.

Слабым местом теории Кюстера является то, что в ней совершенно обходится вопрос о том, как образуются сами „примитивные кристаллики“. Между тем образование этих последних представляет собой, несомненно, также процесс, обладающий определенной вероятностью, возрастающей с пересыщением, а отсюда в свою очередь вытекает отсутствие какой бы то ни было границы метастабильности. Все же надо признать, что взгляды Кюстера являются уже некоторым приближением к современным воззрениям по разбираемому здесь вопросу.

Точное повторение взглядов Кюстера мы встречаем в известной работе Габера³⁸ об условиях образования аморфных и кристаллических осадков (1922). Так как скорость образования примитивных кристалликов в лабильной области должна возрасти с температурой, т. е. с подвижностью молекул жидкости, то из вышеизложенного очевидно следует, что у границы метастабильности скорость образования новых кристаллов максимальна. Таким образом Габер пришел к объяснению результатов, полученных Тамманом (см. выше). Эта часть работы Габера сейчас имеет только историческое значение. Гораздо больший интерес представляют взгляды Габера на процесс образования твердой фазы в высоко-пересыщенных растворах, именно, что характер осадка (коллоидный или кристаллический) зависит от соотношения между скоростью скопления (*Häufungsgeschwindigkeit*) молекул и скоростью их „упорядочения“ в образовавшихся агрегатах (*Ordnungsgeschwindigkeit*). К сожалению, Габер не возвращался больше к этой теме и не дал своим взглядам количественного оформления.

Как уже указывалось, Фольмер первый обнаружил в трудах Гиббса изложенную выше теорию устойчивости метастабильных систем. Вместе с тем Фольмер дал этой теории новое весьма плодотворное направление.³⁹ С классически-термодинамической точки зрения Гиббса метастабильные системы являлись действительно устойчивыми, т. е. необходимо было конечное внешнее воздействие, чтобы вывести их из этого состояния.

К совершенно другому результату приводит кинетическая теория материи, именно развитая Эйнштейном и Смолуховским теория флуктуаций.⁴⁰ Согласно этой последней энтропия изолированной системы не является строго постоянной величиной, отвечающей максимальному возможному ее значению (при данной энергии системы), а испытывает непрерывный ряд весьма малых беспорядочных изменений, оставаясь все время меньшей этого максимального значения, но весьма близкой к нему. Соответственно этому параметры, определяющие макроскопическое состояние системы, например концентрация, температура, давление и т. д. в отдельных частях системы не остаются переменными, а флуктуируют около некоторых средних значений, отвечающих максимуму энтропии системы.

Вероятность такого состояния системы, при котором отклонения этих параметров от средних значений лежат в пределах $h_1 - h_1 + dh_1$; $h_2 - h_2 + dh_2$. . . , равна:

$$W = Ce^{-\frac{S_0 - S}{k}} dh_1 \cdot dh_2 \cdot \dots, \quad (3)$$

где C — константа, S_0 — максимальное значение энтропии (при $h_1 = h_2 = \dots = 0$), S — соответствующее отклонениям h_1, h_2 . . . Так как энергия системы постоянна, то в случае „изотермических флуктуаций“ мы можем положить:

$$S_0 - S = \frac{A}{T},$$

где A — работа, затрачиваемая на переводение системы из состояния с максимальной энтропией в рассматриваемое состояние.

Следовательно

$$W = Ce^{-\frac{A}{kT}} dh_1 \cdot dh_2 \cdot \dots \quad (4)$$

Таким образом, как и во всех проблемах статистической механики, вероятность данной флуктуации определяется: 1) энергетическим

фактором $e^{-\frac{A}{kT}}$ и 2) статистическим весом флуктуации, т. е. величиной элементарного фазового объема $dh_1 \cdot dh_2 \cdot \dots$ или суммой таких объемов, распространенной на все значения параметров, отвечающих рассматриваемому состоянию (флуктуации) системы. Определение этого статистического веса представляет собой трудную и, нередко — как и в интересующем нас случае флуктуации, приводящей к образованию зародышей новой фазы, — неразрешимую задачу. Впрочем, по важному замечанию Эйнштейна изменения в величине фазового объема отражаются на значении W гораздо меньше, чем изменения в величине работы A . Поэтому, если требуется знать не точное значение вероятности W , а лишь порядок ее величины, то можно вообще пренебречь статистическим весом состояния и считать вероятность последнего просто пропорциональной $e^{-\frac{A}{kT}}$, оставляя при этом открытым вопрос о величине константы C :

$$W = Ce^{-\frac{A}{kT}}. \quad (5)$$

Однако при применении теории флуктуаций к процессу образования новой фазы возникает еще одна трудность. Уравнение (5) дает выражение для вероятности нахождения флуктуирующей системы в данном состоянии, т. е. вероятность того, что в произвольно выбранный момент система *окажется* в этом состоянии. Нас же интересует вероятность образования зародыша за определенный промежуток времени, т. е. вероятность того, что система за этот промежуток времени *придет* в данное состояние. Для зародышей с величиной меньше критической (равновесной), а потому снова распадающихся, эти две вероятности отличаются друг от друга

просто множителем, выражающим продолжительность жизни зародыша. В интересующем же нас случае устойчивых, продолжающих расти дальше зародышей такая пропорциональность хотя и вероятна, но не очевидна. Доказать эту пропорциональность, как мы увидим ниже, удалось при помощи молекулярно-кинетических рассуждений.

Важнейшим выводом, к которому привела теория Фольмера, было выяснение точного физического смысла понятия о границе метастабильности. Из уравнений (1) и (2) мы находим работу образования стабильного зародыша из пересыщенного пара:

$$A = \frac{16 \pi r^3 M^2}{3 R^2 T^2 \gamma^2 \left[\ln \frac{p}{p_0} \right]^2}. \quad (6)$$

Отсюда для величины показательного члена $e^{-\frac{A}{kT}}$ в уравнении (5) мы можем составить таблицу (водяной пар при комнатной температуре):

$\frac{p}{p_0}$	1,015	1,11	2	5	10	100
$e^{-\frac{A}{kT}}$	$10^{-360\,000}$	$10^{-3\,600}$	10^{-83}	10^{-15}	$10^{-7,4}$	$10^{-1,87}$

Как известно, водяной пар при комнатной температуре в отсутствии пылинок и ионов конденсируется примерно при 8-кратном пересыщении. Для этой области пересыщений кривая зависимости вероятности образования зародышей от величины пересыщения имеет вид, представленный на рис. 4.

Как видно из таблицы и из чертежа, вероятность образования зародышей колоссально возрастает с пересыщением. Поэтому практически конденсация может иметь место только начиная с известного пересыщения, вернее с некоторой узкой области пересыщения, которая и является практической границей метастабильности.

Все вышеуказанное остается верным и для любого другого процесса образования новой фазы, однако, заметим, что истинное положение метастабильной границы до сего времени удалось достоверно определить только для случая объемной конденсации паров воды (при адиабатическом расширении) и некоторых других летучих жидкостей и, пожалуй, для случая конденсации металлических паров на охлаждаемых поверхностях. В последнем случае было также обнаружено, что положение метастабильной границы (как и следовало ожидать из вышеизложенного) зависит от продолжительности наблюдения, именно с возрастанием последнего величина необходимого для конденсации пересыщения уменьшается.⁴¹ Наконец, недавно Фольмеру и Флуду⁴² удалось, меняя начальную температуру конденсируемого водяного пара, показать, что уравнение (6) дает также хорошее количественное совпадение с опытом.

Таким образом хотя при больших пересыщениях уравнение Кель-

вина, а следовательно и уравнение (6) делается неприменимым, однако, в принципиальной правильности теории Гиббса—Фольмера сейчас вряд ли можно сомневаться.

Фольмер⁴³ особенно подчеркнул важную роль, играемую во всех процессах образования новой фазы твердыми стенками или другими

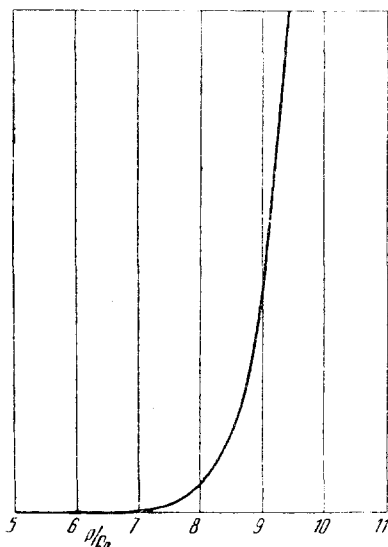


Рис. 4.

поверхностями раздела в первоначальной системе. Нетрудно на примере конденсации пара убедиться, что такие поверхности должны значительно облегчать образование устойчивых зародышей.

Если обозначить через Θ краевой угол, образуемый жидкостью на поверхности твердой стенки (рис. 5), и через r — радиус кривизны капли, находящейся в равновесии с паром, то из уравнения (2'') легко получить:

$$A = \frac{1}{3} [2\pi r^2 (1 - \cos \Theta) \sigma_1 - r^2 \sin^2 \Theta (\sigma_2 - \sigma_3)].$$

Но согласно известной теореме теории капиллярности

$$\sigma_2 - \sigma_3 = \sigma_1 \cos \Theta;$$

следовательно

$$A = \frac{1}{3} \pi r^2 (2 - 2 \cos \Theta - \sin^2 \Theta \cos \Theta). \quad (7)$$

Таким образом работа образования устойчивого зародыша на поверхности стенки убывает вместе с величиной краевого угла Θ , но при любом Θ остается все же меньшей работы образования зародыша в свободном пространстве. При $\Theta = 0$ работа A равна нулю — на смачиваемой поверхности конденсация начинается уже при ничтожно-малом пересыщении.

Кроме величины краевого угла, определяемого физико-химической природой жидкости и стенки, большое значение имеет здесь также неучтенный Фольмером геометрический фактор, а именно — форма поверхности. Нетрудно убедиться в том, что при конденсации в ямках, углублениях и т. д., имеющих в стенке, работа A имеет меньшую величину, чем на плоской поверхности, а в достаточно узких щелях может сделаться даже отрицательной, т. е. конденсация будет происходить уже в ненасыщенном паре (капиллярная конденсация).

Действие стенок должно, конечно, проявляться и во всех остальных случаях образования новой фазы. Легко сообразить, что при небольших пересыщениях зародыши могут вообще образоваться

только на стенках, пылинках и т. д. Опыт вполне подтверждает, как мы видели выше, этот вывод.

Так как, далее, поверхности твердых тел никогда не бывают однородны, то отдельные их участки обладают, очевидно, различной активностью в отношении образования новой фазы, активностью, определяемой как физико-химической природой участка, так и геометрической его формой и, наконец, величиной участка.

При небольших пересыщениях образование зародышей опять будет происходить только на отдельных, наиболее активных участках. Этот вывод также подтверждается опытом.⁴⁴

Применение метода Гиббса—Фольмера, весьма удобное в случае образования жидкой или газообразной фазы, делается затруднительным в случае кристаллических зародышей. Здесь удобнее пользоваться молекулярно-кинетическим методом, предложенным впервые Косселем⁴⁵ и Странским⁴⁶ в их теории роста кристаллов и примененным последним также к случаю образования кристаллических зародышей.⁴⁷ Изложению этого метода мы впрочем предпошли вывод уравнения для скорости образования капель в пересыщенном паре, о котором упоминалось на стр. 511. Мы приведем здесь лишь идею этого вывода, предложенного Фаркашем⁴⁸ и исправленного Каишевым и Странским,⁴⁷ и конечный результат.

Предположим для простоты, что процесс конденсации носит стационарный характер, т. е. в системе искусственно поддерживается постоянное давление пересыщенного пара p , а зародыши удаляются по мере их образования, так что состояние системы с течением времени не изменяется. Обозначим через Z_n число содержащихся в 1 см^3 молекулярных агрегатов (капелек), состоящих из n молекул, и через F_n — величину поверхности такого агрегата. За время dt на 1 см^3 поверхности попадает $\frac{pNdt}{\sqrt{2\pi MRT}}$ молекул пара, следовательно, на поверхность одного агрегата $\frac{pNF_n dt}{\sqrt{2\pi MRT}}$ молекул, и в среднем $\frac{pNF_n Z_n dt}{\sqrt{2\pi MRT}}$ агрегатов с n молекулами присоединяют к себе еще одну молекулу пара и превращаются в агрегаты с $n+1$ молекулой. Величина $nV_{n+1} = \frac{pNF_n Z_n}{\sqrt{2\pi MRT}}$ представляет собой, таким образом, скорость превращения агрегатов n в агрегаты $n+1$.

Скорость обратного перехода (от $n+1$ к n) выразится, очевидно аналогичной формулой $\frac{NF_{n+1} Z_{n+1}}{\sqrt{2\pi MRT}}$, где p_{n+1} — упругость пара агрегатов $n+1$.

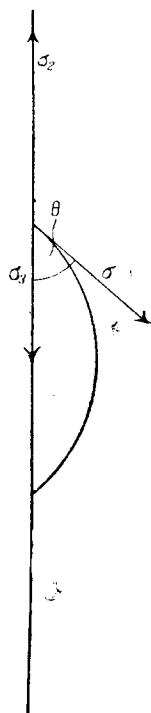


Рис. 5.

Число агрегатов n , исчезающих за единицу времени благодаря испарению и конденсации, равно ${}_nV_{n-1} + {}_nV_{n+1}$, число вновь образующихся равно ${}_{n-1}V + {}_{n+1}V_n$.

Так как процесс стационарен, т. е. Z_n постоянно, то

$${}_nV_{n-1} + {}_nV_{n+1} = {}_{n-1}V_n + {}_{n+1}V_n$$

или, переставляя члены:

$${}_{n-1}V_n - {}_nV_{n-1} = {}_nV_{n+1} - {}_{n+1}V_n = \dots = J. \quad (8)$$

Легко сообразить, что J представляет собой число образующихся в единицу времени зародышей.

Вставляя в уравнение (8) вышенаписанные выражения для ${}_{n-1}V_n$, ${}_nV_{n-1}$ и т. д. и выражая F_n и p_n (последнее по уравнению Кельвина) через радиус капли, состоящей из n молекул, можно составить дифференциальное уравнение, решая которое получают для J выражение (C' — константа интегриации, N — число Авогадро):

$$J = C' \frac{pN}{\sqrt{2\pi MRT}} e^{-\frac{S_s}{3kT}} \quad (9)$$

в согласии с теорией Гиббса — Фольмера [см. уравнения (2) и (5)]. Вместо неизвестной константы C этой теории мы получим теперь выражение $C' \frac{pN}{\sqrt{2\pi MRT}}$; константа C' опять остается неопределенной.

Причина этого лежит в невозможности продолжить только что рассмотренное рассуждение вплоть до агрегатов, состоящих из 2, 3 и т. д. молекул, так как упругость пара их неизвестна. Поэтому уравнение (9) дает только относительную скорость образования зародышей из пара определенного вещества при разных пересыщениях.

По мнению Фольмера, отчасти подтвержденному опытами по конденсации различных паров,⁴² порядок величины C' является примерно одинаковым для всех веществ. Если это впрочем и верно в случае конденсации паров, то только потому, что элементарный процесс конденсации ударившейся о поверхность зародыша молекулы не встречает никаких затруднений, т. е. не требует особой энергии активации. Поэтому, если в двух каких-либо веществах размер и масса молекул, а также действующие между ними силы одинаковы, то одинакова будет и скорость образования зародышей при равных пересыщениях пара.

Совершенно иначе дело обстоит при кристаллизации растворов, где каждый растворенный ион или молекула, прежде чем встать в кристаллическую решетку, должен освободиться от сольватной оболочки, для чего требуется известная затрата энергии. Очевидно, чем больше эта энергия, тем медленнее пойдет процесс роста кристалла, а также образование кристаллических зародышей, как мы и видели в опытах Фишера (см. стр. 507). В этом случае величина константы в уравнении (9), очевидно, будет сильно варьировать от одного вещества к другому.

Переходя к молекулярно-кинетической теории образования кристаллических зародышей, заметим, что и здесь руководящей является высказанная впервые Гиббсом идея о скачкообразном ходе роста кристаллов в отличие от роста изотропных капель.⁴⁹ По мнению Гиббса, образование новой атомной плоскости в растущем кристалле до известной степени напоминает процесс образования новой фазы, — для этого требуется известное конечное пересыщение. Так же как и при образовании новой фазы, прежде всего должен образоваться устойчивый при данном пересыщении двухмерный зародыш, после чего его дальнейший рост, заканчивающийся образованием новой атомной плоскости, происходит без всякого труда. Если степень пересыщения невелика, то скорость образования двухмерных зародышей настолько мала по сравнению со скоростью их роста, что образование полной атомной плоскости успеет закончиться до появления нового зародыша, вследствие чего рост кристалла получает характер правильного наслаивания одной атомной плоскости на другую. Этим и объясняется факт ограничения кристаллов весьма совершенными плоскостями. Заметим, что эта теория недавно получила прямое экспериментальное подтверждение: оказалось, что при очень малых пересыщениях скорость роста кристаллов NaCl перпендикулярно граням куба равна нулю.⁵⁰ Однако необходимо иметь в виду, что пересыщения, о которых идет здесь речь, ничтожно малы по сравнению с требующимися для зарождения нового кристалла.

Дальнейшее развитие взгляды Гиббса получили в работах Косцеля⁴⁵, Фольмера,⁵¹ Брандеса⁵² и особенно Странского.⁵³

Рассмотрим прежде всего даваемую Странским интерпретацию зависимости упругости пара кристаллов от их размера.

Если мы будем „разбирать“ кристаллическую атомную решетку в правильном порядке, т. е. слой за слоем и ряд за рядом, то, если не считать атомов, лежащих у ребер кристалла, все остальные атомы будут сниматься из положения 1 на рис. 6.

Очевидно, работа отрыва атома из этого положения равна приходящейся на 1 атом энергии решетки ϵ_0 . Упругость пара кристалла (если пренебречь членами, зависящими от теплоемкости) мы

можем положить равной $Ce^{-\frac{\epsilon_0}{kT}}$, где C — некоторая постоянная. При этом мы в случае больших кристаллов пренебрегаем тем обстоятельством, что на отрыв атомов, лежащих у ребер кристалла (из положения 2), потребуются несколько меньшая работа ϵ_1 . Однако для очень маленьких кристаллов этим пренебрегать уже нельзя. Здесь упругость пара будет определяться *средней* работой отрыва ϵ , приходящейся на долю одного атома в атомном слое, причем, очевидно, чем меньше кристалл, тем больший процент атомов слоя будет сниматься из положения 2, следовательно, тем меньше средняя величина работы отрыва, т. е. тем больше упругость пара.

Странский показал, что, исходя из любой модели кристалла, можно, пользуясь этими соображениями, получить молекулярно-кинетический вывод уравнения Кельвина, а также теоремы Гиббса о форме весьма малых кристаллов (см. стр. 506).

Совершенно таким же образом можно найти упругость пара двухмерного зародыша; именно, она определяется средней работой отрыва атома в атомном ряду, составляющем одну сторону зародыша.

Отсюда Странский и Каишев ⁴⁷ выводят выражение для скорости образования кристаллических зародышей уже рассмотренным нами выше (стр. 514) способом. Полученная ими формула отличается от формулы (9) тем, что, кроме показательного члена, соответствующего работе образования трехмерного зародыша $Se^{-\frac{S_3}{3kT}}$, формула содержит член, отвечающий работе образования двухмерных зародышей на гранях трехмерного.

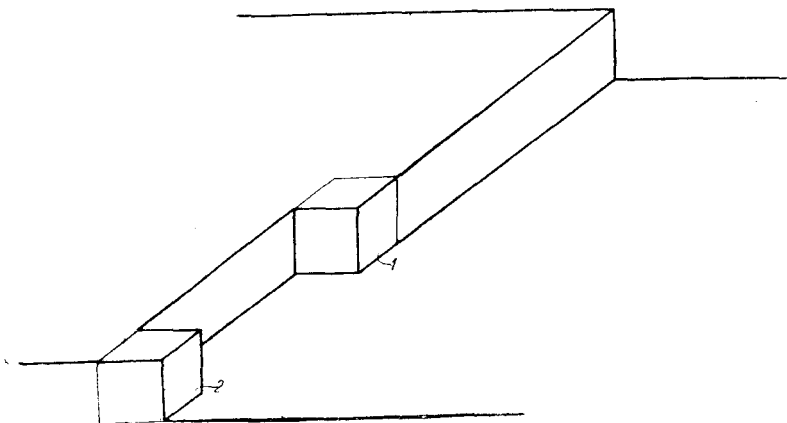


Рис. 6.

Однако, так как эта последняя, как мы уже указывали, повидимому во всех случаях весьма мала по сравнению с первой, этим добавочным множителем, по всей вероятности, можно пренебречь. К сожалению, уравнение для скорости образования кристаллических зародышей может быть в настоящее время использовано в еще меньшей степени, чем уравнение (9) для образования капелек, так как, кроме неопределенности основной константы C' , неизвестна также и величина свободной поверхности энергии кристаллов. Иными словами, приложения современной теории зарождения кристаллов могут носить только качественный характер, хотя сама теория является количественной.

Что касается принципиальной возможности определения константы C' , то ясно, что эта задача тесно связана с вопросом о содержании в метастабильных системах неустойчивых аморфных или кристаллических агрегатов. Как только будет найден теоретический или экспериментальный метод определения числа и распределения по размерам этих агрегатов (в существовании которых невозможно сомневаться) в функции пересыщения, можно будет определить и величину интересующей нас константы.

Рассмотрим теперь с молекулярно-кинетической точки зрения образование кристаллических зародышей на твердой стенке. Са-

мым простым является случай кристаллизации электролита на стенке, имеющей ионную структуру. Здесь содержащиеся в растворе ионы более или менее прочно адсорбируются на противоположных по знаку ионах поверхностного слоя стенки.

Если расположение этих последних и расстояние между ними такое же, как и на одной из граней, находящейся в растворе соли, то образование кристалла на стенке принципиально не будет отличаться от роста уже существующего кристалла.

Величина необходимого пересыщения будет определяться по-прежнему работой образования двухмерного зародыша на поверхности стенки, иными словами, работой отрыва иона от поверхности, т. е. величиной адсорбционных сил. В том случае, если стенка представляет собой монокристалл, мы можем иметь сплошное наращивание кристаллического вещества на стенку, обычно наблюдаемое при кристаллизации на изоморфных кристаллах. В случае поликристаллической стенки кристаллики, очевидно, будут образовываться только в тех участках поверхности, где ионы расположены наиболее благоприятным образом. Понятной является также часто наблюдаемая при кристаллизации на стенках определенная ориентация кристалликов по отношению к стенке.

Рассмотренный выше случай совпадения структуры плоской ионной решетки на грани кристалла и на поверхности стенки, конечно, является весьма редким. Однако благоприятствующее действие на кристаллизацию оказывает и значительно меньшая степень геометрического соответствия этих структур. Например, по Руайэ,⁵¹ две сложенных вместе плоских ячейки в плоскости (1, 0, 0) соли $Mg SO_4 \cdot 7 H_2O$ совпадают по форме и величине с 7 смежными ячейками плоскости спайности слюды, и действительно сернокислый магний, кристаллизующийся на слюде, всегда ориентирован к ней в положении (1, 0, 0). Весьма существенно, что работа образования двухмерного ионного зародыша на середине грани ионного кристалла, как показал Брандес,⁵² значительно больше, чем у углов или ребер. Мы находим здесь объяснение вышеупомянутым наблюдениям Фольмера и Вебера над кристаллизацией солей на поверхности минералов, а также тому хорошо известному факту, что кристаллы особенно легко образуются вдоль трещин, царапин и т. п.

С весьма важным случаем кристаллизующего действия стенки мы встречаемся при кристаллизации органических веществ, молекулы которых содержат полярные группы и при адсорбции ориентируются определенным образом по отношению к поверхности адсорбента. Ориентировка адсорбированных молекул может быть настолько совершенной, что адсорбционный слой представит собой двухмерный кристалл, дальнейший рост (утолщение) которого пойдет с такой же легкостью, как рост трехмерного кристалла. Частица адсорбента окажет в этом случае на жидкость такое же действие, как равновеликий готовый кристаллик вещества. Именно так представляли себе действие взвешенной пыли на переохлажденную жидкость Гиншельвуд и Гартлей (стр. 502) и определяли размер

наибольшей пылинки, содержащейся в ампулке с жидкостью, по переохлаждению, при котором жидкость закристаллизовывалась.

Тот факт, что предварительное прогревание жидкости лишает ее способности кристаллизоваться, Гиншельвуд и Гартлей объясняют тем, что пыль — органическое вещество и при длительном нагревании растворяется в жидкости. В отдельных случаях это толкование может быть и правильно, однако, оно не может объяснить действие стенок сосуда, добавки неорганических порошков и ряда других наблюдений. Бильманн и Китт²⁰ приписывают влияние предварительного прогревания жидкости дезориентирующему действию высокой температуры на адсорбционный слой. Это объяснение, согласно которому пришлось бы допустить, что ориентация или дезориентация адсорбированных молекул суть процессы, продолжающиеся десятки минут, конечно, неприемлемо.

Ричардс (см. стр. 503) дает объяснение, построенное на взглядах, аналогичных известной теории адсорбции Поланьи: роль сжиженного слоя играет у Ричардса адсорбированный кристаллический слой, имеющий благодаря адсорбционным силам температуру плавления выше нормальной, роль пара — жидкость, находящаяся в равновесии с кристаллическим слоем. Толщина последнего определяется величиной перегрева, уменьшаясь при возрастании температуры. Наконец, при известной температуре, зависящей от природы адсорбента, кристаллический слой исчезает совершенно — пылинка „деактивирована“. Постепенная дезактивация жидкости при нагревании объясняется различием природы содержащихся в жидкости пылинок.

Чтобы объяснить согласно своей теории, почему кристаллизация на не вполне дезактивированных пылинках иногда наступает через многие часы и даже дни, а иногда почти немедленно, Ричардсу приходится допустить, что скорость роста кристаллического слоя в адсорбционном пространстве может иметь самую разнообразную величину от нормальной скорости роста в свободном объеме до скорости, в десятки тысяч раз меньшей. Это допущение является слабым местом теории.

Интересно даваемое Ричардсом объяснение так называемому правилу ступеней Оствальда, согласно которому из метастабильных систем выделяется сперва менее устойчивая модификация, которая затем уже переходит в более устойчивую. По мнению Ричардса все дело здесь в том, что при приготовлении пересыщенного раствора или перегретой жидкости они обычно нагреваются выше точки перехода устойчивой при низкой температуре модификации в неустойчивую, так что кристаллический слой в адсорбционном пространстве представляет собой неустойчивую модификацию, и она же, следовательно, выкристаллизовывается при охлаждении. Заметим впрочем, что правило ступеней может быть выведено, как показал Странский,⁵⁵ из теории спонтанной кристаллизации.

Нам кажется, что многие явления, наблюдаемые при кристаллизации на поверхности твердых тел, могут быть объяснены бо-

лее удовлетворительно, чем это было сделано до сего времени, если принять во внимание наличие во всех твердых телах трещин и каналов почти молекулярного размера, существование которых можно сейчас считать прочно установленным. Легко сообразить, что кристаллик, сидящий в такой трещине и либо образовавшийся там, либо попавший туда с поверхности механическим путем, может быть удален оттуда лишь с очень большим трудом. Вымывание кристаллика даже при хорошей его растворимости требует весьма продолжительного времени вследствие крайней медленности диффузии в очень узких каналах. По той же причине кристаллизация пересыщенного раствора под действием такого кристаллика наступает только после длинного промежутка времени, в течение которого кристаллик „прорастет“ через канал на свободную поверхность. Потирание же поверхности каким-нибудь твердым телом, т. е. снятие поверхностного слоя, может обнажить кристаллик и вызвать немедленную кристаллизацию. Мы видим, таким образом, что многие явления, связанные с кристаллизацией пересыщенных растворов, а главное огромная роль, играемая здесь фактором времени, могут быть удовлетворительно объяснены, если принять, что главными носителями зародышей являются трещины. Несколько труднее это сделать для кристаллизации переохлажденных жидкостей. Для этого случая придется сделать несколько предположений, не противоречащих современным молекулярно-теоретическим представлениям, но все же требующих экспериментального доказательства, а именно, что: 1) линейная скорость роста и плавления кристаллов (по крайней мере органических) в капиллярах, диаметр которых лишь в несколько раз превышает диаметр молекул вещества, значительно меньше нормальной скорости; 2) кристаллики, находящиеся в таких капиллярах в полуадсорбированном состоянии, можно перегреть значительно выше их температуры плавления, так как их ребра и углы, с которых по Фольмеру начинается плавление, защищены адсорбционными силами. Поэтому плавление этих кристаллов происходит только на поверхности раздела с жидкой фазой. Заметим, что эти предположения не единственные, которыми можно объяснить наблюдаемые факты на основе „щелевой гипотезы“. С другой стороны, возможность удовлетворительного истолкования вышеизложенных наблюдений Рогинского и Ричардса без помощи этой гипотезы нам представляется сомнительной.

Резюмируем все вышесказанное. Если исключить случаи образования кристаллов при огромных пересыщениях, например, при получении коллоидных растворов и т. д., иными словами, если ограничиться той областью пересыщения (растворов), при которой получают кристаллы по крайней мере микроскопического размера, то можно с большой долей уверенности сказать, что в этой области спонтанной объемной кристаллизации растворов не существует — кристаллы зарождаются только на поверхности погруженных в жидкость твердых тел: стенок сосуда, пылинок и т. д. В еще большей степени это, повидимому, относится к большин-

ству переохлажденных жидкостей. Этим-то обстоятельством и объясняется подавляющее большинство сложных и запутанных явлений, наблюдающихся при кристаллизации. Механизм же самого процесса зарождения кристаллов на поверхности твердых тел продолжает оставаться весьма мало исследованным и темным, и выяснение этого вопроса составляет одну из актуальнейших проблем современной физической химии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie, II, 2, 379, 704, 1902.
2. Fahrenheit, Phil. Trans. **39**, 78, 1724.
3. Lowitz, Grells. Chem. Ann. **1**, 3, 1795.
4. Gay-Lussac, Ann. Chimie **87**, 225, 1813.
5. Ziz, Schweigg, Journ. **15**, 160, 1815.
6. Löwel, Ann. chim. phys. **29**, 62, 1850; **33**, 334, 1851.
7. Violette, C. R. **60**, 831, 1865.
8. Gernez, C. R. **60**, 833, 1027, 1865; **61**, 71, 847, 2891, 1866.
9. Lecocq de Boisbaudran, Ann. chim. phys. **9**, 173, 1866; **18**, 246, 1869.
10. Zeggeli, Chem. Centralbl. **11**, 1035, 1931.
11. W. Ostwald, Z. phys. Chem. **22**, 289, 1897.
12. de Coppet, Bull. Soc. Chim. **17**, 146, 1872.
13. Jaffe, Z. physik. Chem. **43**, 565, 1903.
14. Füchtbauer, Z. phys. Chem. **48**, 549, 1904.
15. Tammann, Z. phys. Chem. **25**, 441, 1898.
16. Othmer, Z. anorg. Chem. **91**, 209, 1915.
17. Tammann u. Röth, Z. anorg. Chem. **189**, 388, 1930.
18. Webster, Proc. Roy. Soc. A **140**, 653, 1933.
19. Richards, Journ. Amer. Chem. Soc. **54**, 479, 1933.
20. Hinshelwood a. Hartley, Phil. Mag. **43**, 78, 1922.
21. Billmann u. Kitt, Chem. Centralbl. 1568, 1933.
22. Meyer u. Pfaff, Z. anorg. Chem. **217**, 257, 1934.
23. Bloch, Briggs und Kuhn, Z. phys. Chem., B **12**, 415, 1931.
24. Roginski, Sena u. Zeldowitsch, Phys. Z. d. Sowjetunjon **1**, 630, 1932.
25. Krotow, Bull. Akad. Wiss. USSR, s. 817, 1932.
26. Volmer u. Weber, Z. phys. Chem. **119**, 277, 1926.
27. Stranski u. Kuleljew, Z. phys. Chem. **142**, 457, 1933.
28. Fricke, Z. Elektrochem. **28**, 244, 1922.
29. Kondoguri, Z. Phys. **47**, 789, 1928; Schaum, Z. anorg. Chem. **188**, 521, 1930.
30. Samuracas, C. R. **196**, 418, 1933; Z. Kristall. **85**, 477, 1933.
31. W. Fischer, Z. anorg. Chem. **45**, 311, 1925.
32. de Coppet, Ann. chim. phys. **6**, 275, 1875.
33. Tammann, Z. anorg. Chem. **181**, 408, 1929.
34. Gibbs, Coll. Works, p. 252, 1928.
35. Ibidem, p. 322.
36. Ibidem, p. 260.
37. Küster, Z. anorg. Chem. **33**, 363, 1903.
38. Haber, Ber. Dtsch. Chem. Ges., s. 1721, 1922.
39. Volmer u. Weber, loc. cit., 277.
40. Einstein, Ann. Phys. **33**, 1275, 1922.
41. Chariton, Semenoff a. Shalnikoff, Trans. Far. Soc. **56**, 169, 1932.
42. Volmer u. Flood, Z. phys. Chem. **170**, 273, 1934.
43. Volmer, Z. Elektrochem. **35**, 555, 1929.

44. Fuchs, Kolloid. Z., 71, 145, 1935.
 45. Kossell, Leipziger Vorträge, S. I, 1928.
 46. Stranski, Z. physik. Chem. 136, 259, 1928.
 47. Kaischew u. Stranski, Z. phys. Chem. 26 B, 317, 1934.
 48. Farkas, Z. phys. Chem. 125, 236, 1927.
 49. Gibbs, loc. cit., p. 326.
 50. Neuhaus, Z. Kristall. 68, 15, 1928.
 51. Volmer, Z. phys. Chem. 102, 267, 1922; 156, 1, 1931.
 52. Brandes, Z. physik. Chem. 126, 198, 1928; 155, 466, 1931.
 53. Stranski u. Kaischew, Z. phys. Chem., B. 26, 100, 1934.
 54. Royer, C. R. 194, 1088, 1932.
 55. Stranski, Z. phys. Chem. 163, 399, 1933.
-