КРИСТАЛЛ И ЕГО КОНСТАНТЫ

Б. Ф. Ормонт, Москва

I. Постановка вопроса

Кристаллы издавна привлекали всеобщий интерес, поскольку в разнообразных формах кристаллов материя приобретает видимую упорядоченность, соответствующую правильным геометрическим фигурам. Современные физические методы исследования структуры кристаллов, в первую очередь рентгенографические, подтвердили априорные предположения, что молекулы (атомы, ионы), из которых состоит кристалл, располагаются в пространстве друг около друга на строго определенных расстояниях и под строго определенными углами, обусловливая тем самым строго определенную форму элементарной ячейки и кристалла в целом.

Давно установлено, что возникшие в разных местах и очень часто даже в неодинаковых условиях кристаллы какого-нибудь определенного вещества, например поваренной соли, в общем имеют не только одинаковую форму, но и одинаковые внутренние свойства: оптические, электрические, механические и пр., т. е. физически аналогичны. Отсюда возникло представление о физических константах кристалла данного вещества*.

В результате исследователь и особенно производственник, имеющий дело с кристаллами, привыкает к этой верной лишь в первом приближении картине и, как правило, допускает, что кристалл, прошедший определенный цикл внешних воздействий (например, изменение давления или температуры), по возвращении к исходным внешним условиям должен снова обрести совокупность исходных свойств. Действительно, очень часто наблюдается обратимость процесса, возврат к исходному состоянию, во всяком случае, некоторых свойств кристалла и его констант. Тем не менее, подобного рода факты ни в коем случае не дают повода к суждениям, приписывающим кристаллу свойство физического маятника—по окончании возмущающего действия обязательно возвращаться в состоя-

* Конечно, при этом предполагается, что с изменением внешних условий, в которых находится кристалл (например температуры и давления), свойства последнего меняются: непрерывно—между точками перехода, например, одной модификации в другую—и прерывно—в точках перехода (например серы моноклинической в ромбическую), что также находит себе подтверждение в многочисленных известных фактах.

ние равновесия*. К сожалению, однако, с подобного рода суждениями, если не высказанными прямо, то молчаливо допущенными, приходится постоянно встречаться и в научных работах, и в производственном оформлении многих процессов, что во многих случаях приносит значительный вред.

Такой неправильный подход к оценке значения констант кристалла самого последнего времени стимулировался, как нам кажется, и основными направлениями классической кристаллофизики (см. ниже).

Дело в том, что основные закономерности последней установлены в первую очередь на кристаллах, полученных в системах, в которых кристалл находился по отношению к сосуществующей фазе (раствор, расплав) в состоянии, весьма мало отличающемся от равновесного. Вероятность совпадения констант кристаллов, полученных в таких условиях, максимальна. Между тем, громадное количество кристаллов, получаемых для технических целей, возникает в далеко не столь идеальных условиях, но, например, очень часто из весьма пересыщенных сред, в условиях неравенства температур не только внутри всего реакционного пространства, но даже в пределах растущего кристалла.

Лишь в самое последнее время исследование подобных систем привлекало к себе различных авторов. Главное внимание при этом было уделено вопросу о зарождении твердой фазы, т. е. кристалла (что имеет место при больших пересыщениях; этот вопрос был недавно критически рассмотрен Н. Фуксом [43] и в данной статье затронут не будет). Однако не только зарождение, но и рост кристаллов может происходить в неравновесных условиях, со всеми отсюда вытекающими следствиями. Более того, практически часты случаи, когда вещество, из которого состоит кристалл, есть само по себе продукт химической одновременно протекающей реакции, так что кристаллизация является результатом не только физико-химического процесса перехода вещества из одной фазы в другую, но и сложного химического процесса образования вещества, из которого состоит кристалл. Получающийся в результате кристалл должен обладать специфическими свойствами. Между тем подобные процессы кристаллофизикой почти не затрагивались: в результате и к этим кристаллам подходят, как правило, с той неосторожной оценкой их констант, о которой мы говорили выше и которая непозволительна даже в случае равновесных кристаллов**. Несмотря на

---

* Если данный кристалл принципиально не всегда может быть возвращен к исходному состоянию, то, очевидно, два кристалла, полученные примерно в аналогичных условиях, также не обязательно и не во всех свойствах должны оказаться тождественными.

** Понятие „равновесный кристалл" может иметь два различных смысла: 1) кристалл, образовавшийся в условиях, когда он находился в практическом равновесии со средой, образуя систему, весьма мало отличающуюся от равновесной, и 2) кристалл, обладающий минимум м энергии. Во избежание путаницы мы будем называть кристаллы, отвечающие первому требованию, равновесными, второму—стабильными.

то, что обязательность подобной оценки констант кристаллов почти очевидна, громадное количество научных работ различных авторов особенно в области неравновесных кристаллов свидетельствует в лучшем случае о недостаточном понимании изложенного выше, в результате чего ряд опубликованных в качестве констант цифр имеет весьма сомнительную ценность.

Прежде чем перейти к дальнейшему, надо еще раз подчеркнуть, что громадное количество констант кристаллов определено в зависимости от условий, в которых кристаллы находятся. Между тем для правильной оценки любых свойств кристалла следует устанавливать зависимость этих последних и от условий его возникновения и роста, и от его дальнейшей обработки, и от своеобразностей того процесса, в котором те или иные свойства кристалла используются и выявляются. Нельзя забывать, что кристалл не есть неизменный памятник самому себе, но подвергающийся изменениям объект, проходящий за время своего возникновения и существования различные фазы развития и деградации, и что будто бы наблюдающееся в кристаллах подчинение материи форме — кажущееся и притом не только с принципиальной точки зрения, но и практически.

Следовательно, практически важно не только стремиться получить хорошего качества кристалл, но и знать, какими воздействиями можно его улучшить или испортить. Поэтому исследование закономерностей, управляющих образованием „полноценных" кристаллов данного вещества и их изменением, должно быть расценено не только как интереснейшая теоретическая задача, но и как насущная потребность отраслей промышленности, использующих кристаллы (производство твердых сплавов, абразивных материалов, процессы механической обработки металлов и горных пород—сверление, резание, бурение и т. д.). Здесь мы остановимся лишь на некоторых принципиальных предпосылках, лежащих в основе наших взглядов на указанную проблему.

II. Основные направления кристаллофизики и изучение вопроса об образовании и свойствах кристалла

Термодинамическое исследование химических и физико-химических систем, давшее в свое время столь значительные результаты в теоретической химии, наложило яркий отпечаток и на развитие классической кристаллофизики. Начиная с 80-х гг. прошлого века, образование и рост кристалла рассматриваются как термодинамическая проблема, причем это направление кристаллофизики, особенно четко сформулированное Кюри[1] и Вульфом[2], осталось главенствующим чуть ли не до самого последнего времени, отразившись не только в ряде научно-исследовательских работ — Ритцель[3] (1911), Либман[4] (1914), Эренфест[5] (1915), Ямада[6] (1923—1924), Бимюллер[7] (1926) и др., — но и в содержании учебников.

С точки зрения этой школы, кристалл рассматривается как совокупность правильно расположенных в пространстве друг по отношению к другу атомов, ионов или молекул, причем следствием такого правильного расположения, зависящего от свойств вещества, является и правильная форма кристалла.

Независимо от того, изотропен кристалл или нет, предполагалось, что в хорошем образце кристалла материя равномерно заполняет пространство, соответственно строению элементарной ячейки, причем развитие тех или иных граней определяется в окончательном итоге принципом Гиббса-Кюри: „Равновесной формой кристалла, как наиболее устойчивой формой надо считать ту, поверхностная энергия которой при данном объеме кристалла будет наименьшей“ [8], т. е.

$$\sum \sigma S = \min$$

при

$$V = \text{const.}$$

Этот принцип, предложенный для кристалла, находящегося в насыщенном растворе (о чем часто забывают), по мнению Вульфа [9] может быть обобщен и на случай кристалла, растущего при всяком пересыщении, если только это пересыщение не слишком велико.

Искомый минимум поверхностной энергии при данном объеме достигается, согласно теореме Вульфа (принцип Кюри-Вульфа), при том взаимном расположении его граней, когда они удалены от одной и той же точки на расстояния, пропорциональные их капиллярным постоянным.

$$n_1 : n_2 : n_3 = \sigma_1 : \sigma_2 : \sigma_3.$$

Теорема эта была доказана (1895) Вульфом и иным путем (1924) — Френкелем [10].

Что принцип Гиббса-Кюри вообще справедлив, не вызывает никакого сомнения, и с ним связан тот известный факт, что в насыщенном растворе мелкие кристаллы переходят в крупные, а одиночный кристалл неправильной формы приобретает правильную, соответствующую уменьшению поверхностной энергии. Подсчеты Борна и Штерна [11] и Ямада [12] (на основе теории ионного кристалла с учетом сил „борновского отталкивания“ ионов) значений поверхностей энергии кристаллов показали, что, действительно, например, для поваренной соли стороны куба обладают минимальной поверхностной энергией. Согласно этим подсчетам

$$\frac{\sigma_{(110)}}{\sigma_{(100)}} = 2{,}7,$$

так что, например, попытки расколоть кристалл NaCl по грани ромбического додекаэдра должны были бы привести к образованию ступенчатой поверхности (рис. 1*а*). Примерно такая же картина получается в отношении раскалывания по грани октаэдра

(рис. 1*б*). С экспериментальной стороны этот вопрос был изучен Кузнецовым и Кудрявцевой[13] (1917), причем порядок величины, найденной расчетом, подтвердился. Однако принцип Гиббса-Кюри, как это отмечалось еще в старых работах Гиббса, имеет практическое значение лишь для мельчайших кристаллов. В случае более крупных равновесная форма часто не соответствует принципу Гиббса-Кюри; у таких кристаллов влияние члена, зависящего от поверхностной энергии, в выражении термодинамического потенциала ничтожно *.

Так например, измельчая граммолекулу NaCl до кубов с длиной ребра, равной 1 μ, т. е. увеличивая поверхность на $1{,}7 \cdot 10^6$ *см*, необходимо затратить энергию, равную 0,006 *кг кал*, тогда как

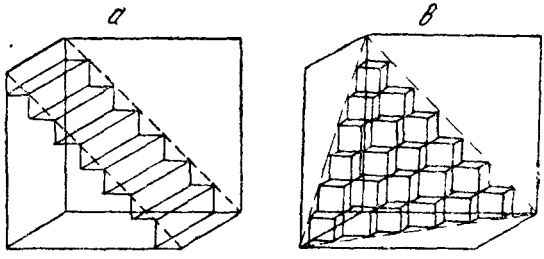

Рис. 1. Поверхность, образующаяся при попытках расколоть кристалл NaCl по грани (100) и (111)

энергия решетки — порядка 180 *кг кал*. В подтверждение этого кристаллофизикой собран значительный экспериментальный материал, показывающий, что, как общее правило, при кристаллизации возникают формы роста (например вместо кубов образуются иглы), очень мало соответствующие по соотношению расстояний граней от общего центра величинам капиллярных постоянных этих граней и т. п.[15].

Образование форм роста было хорошо известно и Вульфу. Исходя из термодинамической точки зрения на образование кристалла, Вульф искал объяснение этим фактам также в аргументе, чисто статистически характеризующем систему: „равновесная форма зависит от степени пересыщения раствора“[16] и совершенно недостаточном для сколько-нибудь приемлемого освещения вопроса.

---

* Резкая критика этого принципа некоторыми авторами, например Фольмером[14] и др., заявившими о его непригодности, несправедлива потому, что острие критики должно быть направлено не против этого принципа, а против применения его к случаям, где он заведомо непригоден (и на которые указал прежде всего сам Гиббс), т. е. против явления, которое часто имеет место в физике в отношении многих законов, в чем виноваты не столько законы, имеющие свои границы применения, сколько авторы, выходящие за пределы этих границ. Курьезно, что критики, именующие этот принцип принципом Кюри-Вульфа, ссылаются в качестве доводов на работы самого Гиббса же.

Таким образом учение о форме кристалла, развитое этим направлением, базировалось на принципе Гиббса—Кюри, ограниченная применимость которого предусматривалась самим же Гиббсом и вообще на чисто термодинамическом подходе к кристаллу и его образованию из сосуществующей фазы.

В таком же разрезе освещался вопрос о структуре и физических свойствах кристалла: при данных физических условиях должна образоваться устойчивая в этих условиях модификация. Для объяснения многочисленных отклонений, особенно частых у веществ определенного рода, например S, Se, As_2O_3 и т. д., в классической теории кристалла нашло развитие оствальдовское правило ступеней (Stufenregel), которое применительно к рассматриваемому случаю принято излагать так [17]: „из пересыщенной фазы должны образовываться сначала преимущественно неустойчивые модификации, которые затем переходят в более устойчивые". Впрочем, применимость этого правила многими оспаривалась, в частности Еллинеком [17]. К вопросу о применимости этого правила мы вернемся в разделе V.

Часто статистический подход к изучению кристалла способствовал более или менее точному измерению тех констант и свойств последнего, которые определяются как статистическое среднее из свойств многих атомов (молекул) и на воспроизводимости коих не отражаются „микродефекты" или вообще „микрообособности" кристалла; на этом подходе базируется и представление об изотропных или анизотропных кристаллах. Интересно отметить, что, например, имеющий такое большое значение в кристаллофизике рентгенографический метод исследования дает, по сути, статистическую картину строения кристалла*. Идеальное заполнение пространства материей, как бы вытекающее из рентгенограмм,— сплошь да рядом кажущееся. В равной мере и теория ионного кристалла (Борн [18], Гольдшмидт [19] и др.), т. е. наиболее разработанный участок теории строения кристалла, также характеризует кристалл в целом, т. е. как совокупность + и — зарядов. Все эти теоретические и экспериментальные методы не в состоянии установить отдельных элементов микроструктуры кристалла, например наличие прерывностей молекулярного размера (полости, трещины и т. п.); таким образом термодинамический и статистический подход к кристаллу**, выявление свойств и констант, обусловленных взаимодействием миллиардов атомов, ионов или молекул, составляющих кристалл, представляет основное направление классической кристаллофизики, в которой описывается по существу некий идеальный кристалл; разнообразие же свойств реальных кристаллов рассматривается скорее как отклонение от правила, причем возможные закономерности таких отклонений почти не устанавливаются.

---

* Это же относится и к громадному большинству других физических методов исследования кристалла (рефракция и т. п.)

** Как с точки зрения теории, так и эксперимента.

Второе направление, опираясь на вывод Гиббса о том, что, например, зависимостью растворимости достаточно большого кристалла от поверхностной энергии можно пренебречь, развило взгляды, согласно которым рост и, следовательно, форма кристалла являются исключительно кинетической проблемой. Представителями этого направления являются Берту[20] (1912), Фридель[21] (1913), Мазинг[22] (1920), Нигли[23], Валетон[24] (1920—24), Шпангенберг[25] (1923) и др.

Этот, опять-таки чисто статистический подход к проблеме образования кристалла (и, следовательно, свойств) явился в сущности попыткой преобразовать теорию формы кристалла в соответствии с экспериментально установленным многообразием форм роста, причем, начиная с 20 х гг., в основу этого направления легли выводы развившегося одновременно учения о применимости электростатических законов для расчета прочности связей в кристаллах солей (Борн[18], Ленард-Джонс[26] и др.). Как известно, теория Борна показала, что не только можно подсчитать энергию кристаллической решетки этого типа, но что результаты подсчета близки к найденным из экспериментальных данных (по методу кругового процесса Борна-Габера). Подчеркнем, что если энергетические подсчеты дали прекрасное схождение с результатами опыта, то подсчеты механических свойств кристалла, например прочности, сплошь да рядом приводили к цифрам совершенно иного порядка величины (к этому мы вернемся ниже).

Учение о структуре ионного кристалла, опираясь на электростатические подсчеты, сделало первые шаги к дифференцированию свойств поверхности кристалла как в статическом разрезе (готовый кристалл), так и в кинетическом (образующийся кристалл).

Уже в 1919 г. Мадлунг[27] рассчитал энергию отрыва поверхностных ионов, исходя из того, что в готовом кристалле расстояние между ионами первого и второго слоя уменьшено (вследствие одностороннего притяжения), второго и третьего — увеличено. Кроме того, возможно, что эти расстояния для катионов и анионов одного и того же слоя различны, т. е. возникает двойной электрический слой. Позже этот вопрос дискутировался Девиссоном и Джермером[27a], Бетте[27b] и Цвикки[30]. Размер сокращения расстояния был (1928) подсчитан для NaCl Браунбеком[28a]. В связи с развитием учения о поляризации (Фаянс, Дебай и др.) Бимюллер[28] (1926) по предложению М. Борна при этих же расчетах принял, что имеет место лишь односторонняя деформация поверхностных ионов, но их положение в решетке остается без изменения.

Наконец, Странский[29] (1928) рассмотрел ту же проблему строения поверхностного слоя кристалла, допуская одновременное действие обоих факторов. По Странскому, с одной стороны, должно иметь место сближение второго слоя с первым и удаление второго слоя от третьего, вызванное односторонней поляризацией первого слоя ионов; с другой стороны, учитывая, что параметр решетки

NaCl $a = 5{,}6$ Å, т. е. расстояние между центрами Na^+- и Cl^--ионов $r = 2{,}8$ Å, тогда как в свободной молекуле NaCl согласно расчетам Борна и Гейзенберга расстояние центров ионов $r = 2{,}29$ Å. Странский допустил, что в поверхностном слое не исключено значительное сближение Na^+- и Cl^--ионов с образованием своего рода трещин атомарных размеров (рис. 2). Впрочем, подобные взгляды значительно раньше были изложены Цвикки [30] (см. также Леннард-Джонс [30] и Дент [31]).

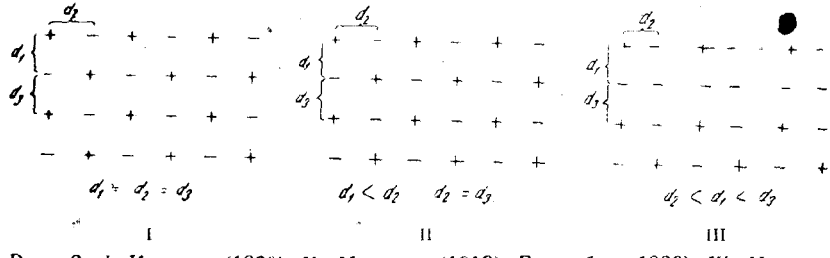

Рис. 2. I. Коссель (1920), II. Мадлунг (1919), Браунбек (1928), III. Цвикки (1923), Странский (1928)

Таким образом к 1928 г. утвердилось представление о том, что структура даже изотропного равновесного кристалла в его поверхностных слоях значительно отличается от структуры внутри кристалла, причем в результате разного рода деформаций на поверхности появляются прерывности типа трещин и каверн.

К этому же времени была в разгаре дискуссия по поводу так называемого эффекта Иоффе, открытого в 1867 г. Энгельгардом и тщательно изученного Иоффе и Левитской [32], заключающегося в громадном увеличении прочности кристаллов NaCl при растяжении их под водой. Мы не будем здесь вдаваться в детали спора, но отметим, что этот эффект приписывался в частности * поверхностным трещинам (Иоффе) или местам разрыхления в толще всего кристалла (Смекаль), в которые прошла вода, приводя к уничтожению трещин (Иоффе) или к повышению пластичности кристалла (Смекаль).

Таким образом даже равновесные кристаллы NaCl к этому времени начинают рассматриваться как образования, не лишенные прерывностей (поры, каверны, трещины) — атомарных размеров.

С другой стороны, к началу 20-х же годов становится очевидным, что проблема образования и свойств кристалла не может быть решена в рамках старой кинетической теории, что проблема упирается в необходимость выяснить механизм роста отдельных граней и всего кристалла в целом с изучением, по возможности, элементарных процессов. К этому времени, рассматривая вопрос о кинетике роста отдельных граней

* Других точек зрения мы не приводим за недостатком места.

кристалла на примере поваренной соли, Валетон [34] показал, исходя из распределения электростатических сил на гранях (100) (111), что первая удерживает ионы слабее, вследствие чего грани (111) должны расти быстрее и, следовательно, исчезать. В развитие этих взглядов возникло новое направление, являющееся в некоторой мере синтезом двух предыдущих, сформулированное Н. Фольмером и его сотрудниками, Косселем [36] (1927), Брандесом [38] (1927), Странским [37,40—42] (1927—35), Баларевым [39] и др.

Как известно, новое течение исходит из того, что энергия присоединения частиц к разным точкам поверхности кристалла неодинакова, и, например, присоединение частицы к вершине куба, как легко подсчитать для случая ионных кристаллов, на основе законов электростатики, выделяет больше энергии, чем присоединение к грани; иначе говоря, и вероятность удержания поверхностью кристалла попадающих на нее извне молекул (ионов) для разных точек поверхности различна. Таким образом вслед за учением об анизотропии, созданном классической кристаллофизикой, возникает представление сначала о различной прочности связи в случае поверхностных и внутренних слоев кристалла, а затем — в случае разных точек самой поверхности. При этом Фольмером в отличие от Косселя было выдвинуто положение [33], что ионы, попадающие на поверхность кристалла не непосредственно, укладываются в решетку последнего, но адсорбируются на поверхности, образуя подвижной двумерный зародыш, принадлежащие которому частицы (ионы) могут закрепиться в решетке кристалла не в той точке грани и даже не в той грани, где они были адсорбированы. Странский занял в этом вопросе промежуточную позицию, допуская фольмеровский механизм роста кристалла для определенных случаев.

Так как учение это было в обзорной форме изложено в советской литературе Н. Фуксом [43], А. Шубниковым [44] и В. Кузнецовым [45], мы не будем на нем останавливаться, но укажем, что когда кристалл находится в равновесии с раствором, это означает согласно излагаемой теории равновесие лишь по отношению к определенным точкам поверхности кристалла.

Исходя из этих взглядов, Странский и Каишев [41,42] рассмотрели механизм равновесия малых кристаллов, а Странский и Тотоманов [40] — оствальдовское правило ступеней, которое, согласно их выводам, укладывается в рамки новой теории. Чрезвычайно существенно, что это направление опирается на определенные модели процесса кристаллизации (причем, правда, мнения различных авторов по поводу некоторых деталей не всегда совпадают).

С точки зрения этой теории для начала образования нового слоя кристалла необходимо некоторое пересыщение по сравнению с тем, которое требовалось для продолжения роста начатого слоя. При этом, например, с точки зрения Косселя процесс кристаллизации наиболее тормозится в начальный момент стадии возникновения нового слоя. С точки зрения Фольмера процесс наиболее тормозится в стадии образования двухмерного зародыша и т. п. Но

с увеличением пересыщения увеличивается возможное число зародышей, начинающих новый слой на грани, и уменьшается их величина.

В результате скорость образования новой грани может стать достаточно большой, даже когда предыдущая грань еще не успела „достроиться", т. е. на не оконченных плоскостях может начать расти новый слой (Брандес). Но если образование последнего имеет место, весьма вероятна бо́льшая скорость его роста по сравнению с нижним слоем, доступ к которому вещества кристалла более затруднителен.

Таким образом должны возникать кристаллы с пустотами, порами и т. п., причем возникновение последних связано с тем фактом, что для начала роста новой грани необходимо определенное пересыщение раствора; иными словами, в самом механизме роста кристалла заложены причины возникновения дефектов его структуры. Другая возможность образования пор, как отмечают некоторые авторы [46], проявляется в случае, когда грань растет за счет молекулярных агрегатов. Так как последние всегда будут отличаться по величине и форме, их плотная упаковка должна оказаться невозможной.

В результате вместо идеальных кристаллов должны получиться реальные кристаллы с определенной суммой индивидуальных свойств. В связи с подобными представлениями все чаще начинают пользоваться понятием „реальный" кристалл.

Однако, к сожалению, интересующий нас вопрос о постоянстве констант и свойств кристалла и его частей до последнего времени нельзя считать поставленным теорией кристалла достаточно четко и остро. Последняя по сути дела за последние годы лишь „разрешила" кристаллу быть „реальным", лишь санкционировала существование фактов, обнаруженных при экспериментальных исследованиях. Поэтому, прежде чем затронуть кое-какие принципиальные вопросы, посмотрим, как рассматриваемая здесь нами проблема интерпретируется с экспериментальной стороны. К сожалению, за недостатком места мы можем привести лишь немногие примеры.

III. Различные случаи вариаций свойств кристаллов, обнаруженные экспериментальным путем

Если с теоретической стороны, как мы говорили, вопрос о свойствах и константах кристалла оставался до последнего времени не слишком четко и остро поставленным, то с экспериментальной стороны давно известно много фактов, значение которых было, пожалуй, не всегда в достаточной мере оценено.

1. Вариации формы кристаллов

Этот вопрос наиболее полно и подробно изучен и притом с давних пор.

Если оставить в стороне факт существования нескольких устойчивых в разных условиях модификаций целого ряда веществ (например S_α и S_β) — явление, прекрасно освещенное термодинамикой и правилом фаз, — то в условиях, когда устойчива только одна модификация, неоднократно наблюдались у многих веществ и иные формы в связи с оствальдовским правилом ступеней (например, при комнатной температуре наряду с графитом существует алмаз, наряду с серой ромбической может быть получена моноклиническая). Бывает и так, что модификация, метастабильная в данных условиях, чаще наблюдается, чем стабильная. Это относится, например, к белому олову, переход которого в стабильную модификацию (серое олово) в неорганической химии рассматривался как экстраординарное явление („оловянная чума“) и т. д. К этому вопросу мы вернемся в разделе V.

С другой стороны, многообразие форм роста кристаллов данной модификации также давно известно в соответствии с законом Стенона.

Из внешних факторов, вызывающих многообразие форм роста, экспериментально установлены: изменение концентраций у отдельных граней (концентрационные потоки и т. п.) и присутствие примесей. Известно, например, что в присутствии следов мочевины NaCl образует октаэдры, а не кубы. В последнее время изменение формы кристаллов $KClO_3$ в присутствии красок наблюдали Бекли и Коккер [47]. Ряд наблюдений описал Руайе [48].

Весьма важно подчеркнуть, что, так как классическая кристаллофизика опиралась на принцип Гиббса—Кюри, все многообразие форм роста она приписывала по существу внешним факторам, поскольку внутренние факторы с этой точки зрения должны были привести кристалл к единственной стабильной форме, удовлетворяющей этому принципу. Хотя в этом вопросе новые теории заняли более четкую позицию (см. выше о расчетах, поясняющих тенденции роста граней (100), а не (111) или (110) у кристаллов NaCl), сколько-нибудь систематических опытов по установлению зависимости форм роста от внутренних факторов в общем нет или они, во всяком случае, не идут ни в какое сравнение с громадным количеством работ, посвященных исследованию влияния внешних факторов (см. раздел IV).

2. Вариация цвета

Известно, что кристаллы многих веществ заметно меняют свой цвет с увеличением степени дисперсности и при этом обычно становятся более светлыми. Состав (по данным химического анализа) и строение элементарной ячейки (по данным рентгенограмм) остаются неизменными. Это явление вызвано известными физическими причинами, так что с теоретической стороны мы останавливаться на нем не будем.

Из последних работ, при которых замечалось весьма значительно изменение окраски, сошлемся на недавно законченное в нашей

лаборатории* исследование некоторых свойств окиси хрома, полученной термическим разложением хлористого хромила. При этом образуется безводная черная окись хрома, при истирании легко переходящая в зеленый довольно светлый порошок; подобный же порошок получается и при улавливании и осаждении Cr_2O_3 из газов, вышедших из зоны реакции.

Рентгенографическое исследование полученных нами образцов, произведенное по нашему предложению В. И. Касаточкиным в ЦНИИМАШ, показало, что строение элементарной ячейки черной и зеленой окиси хрома одинаково. Величина частиц первой измеряется в долях миллиметра, второй — обычно в долях микрона, но может быть и значительно выше (причем цвет с увеличением толщины слоя постепенно переходит в черный).

3. Вариации кажущегося удельного веса

Давно известно, что кажущийся удельный вес кристаллов одного и того же вещества может колебаться. В соответствии с этим в любом справочнике, хотя бы в таблицах Ландольта, столь важная константа, как удельный вес, представлена бывает даже не несколькими цифрами, но добрым десятком их (мы имеем в виду, конечно, цифры, относящиеся только к определенной модификации вещества).

ТАБЛИЦА 1

Удельные веса некоторых веществ по Ландольту

Кристалл	Характеристика	Удельный вес	Средний удельный вес
Al_2O_3	Аморфный, прокаленный	3,73—3,99	3,85
	Корунд, рубин, сапфир	3,95—4,02	4,00
	Рентген. данные	—	3,96
Sb_2O_3	Правильный	5,11—5,30	5,20
	Ромбический	5,56—5,78	5,67
As_2O_3	Ромбический	3,85—4,15	4,10
PbS	—	6,77—7,51	7,13
	Искусственный свинцовый блеск	7,51—7,76	7,65
	Дополнительные данные	7,48—7,59—7,766	—

* Подготавливается к печати (М. А. Хачванкян и др.).

Размах колебаний иногда бывает довольно значителен — порядка 2—8%, далеко выходя за пределы большой точности, допускаемой методикой взвешивания. Некоторые цифры мы для примера приводим (см. табл. 1).

Весьма показательны приведенные в таблицах Ландольта цифры для золота, которые колеблются от 18,8840 для перегнанного в вакууме до 19,2685 для спрессованного при 10,000 *am* и 19,431 для полученного кристаллизацией путем медленного восстановления золота формальдегидом [Аверкиев [49] (1903)]. Рентгенографическим данным соответствует величина 19,37 $\pm$ 0,03 [Дэвей [50] (1925)]. Эти расхождения особо примечательны на фоне того, что удельный вес золота точно определяется, начиная с древнейших веков *, и что за последнее тысячелетие прогресс заключался по существу в установлении факта значительных колебаний первой цифры после запятой **. При этом золото является веществом, которое легко может быть получено в чистом виде.

Причины столь значительных колебаний величин удельного веса (в случае одной и той же модификации) не вызывали разногласий— они приписывались порам и окклюдированным пузырькам газов, главным образом, на поверхности кристалла, а отчасти и внутри его. При этом наблюдалась тенденция к переоценке значения наружных пор. В течение последних десятилетий кристаллы и, вообще, порошки применялись для целей катализа и адсорбции с использованием их поверхности. При этом часто принималось, что разность $\Delta d = d_2 - d_3$ между истинным (d_r), т. е. подсчитанным из параметров элементарной ячейки, и кажущимся (d_s) (найденным пикнометрически) удельным весом характеризует препарат с точки зрения его поверхности (определяя объем наружных пор). Хотя это в ряде случаев и справедливо (или хотя иногда имеется некоторая пропорциональность между разностью Δd и величиной поверхности), но в случае многих препаратов эта разность должна быть почти целиком отнесена за счет внутренних пор и никоим образом не характеризует поверхность препарата. Кроме того, естественно, изменение объема наружных пор еще ничего не говорит о поверхности этих пор.

В самом деле, если обозначить: V_r — объем, занятый веществом кристалла, V_i — внутренними порами, V_a — наружными и V_0 — объем окклюдированных кристаллом пузырьков воздуха (газа), если d_r — удельный вес вещества данного кристалла, соответствующий параметрам элементарной ячейки, d_s — средний удельный вес вещества, находящегося во внутренних порах, и d_a — удельный вес газа в наружных порах, то

$$V_r d_r + V_i d_i + (V_a + V_0) d_a = (V_r + V_i + V_a + V_0) d_s = V_s d_s,$$

---

* Известна ссылка Витрувия на определение удельного веса золота Архимедом, т. е. 2000 лет назад.

** В книге Аль Казини (1137 г.) „Весы мудрости" удельный вес золота указан 19,05 — цифра, которая с успехом могла бы фигурировать и у Ландольта.

где d_s — кажущийся удельный вес вещества. Отсюда

$$d_s = \frac{V_r d_r + V_i d_i + (V_a + V_0) d_a}{V_s}.$$

Таким образом d_s является весьма сложной функцией от происхождения кристалла, от размера пор и их заполняющего вещества (при условии, что $d_r = \text{const}$), а также метода определения.

Отметим, что объем V_a часто слишком преувеличивают, принимая вместо него сумму $V_a + V_0$ (известно, что V_i бывает весьма велико, достигая значений V_r). Если обеспечить удаление пузырьков, то d_s сильно приближается к d_r. Нет сомнения, что значительные колебания в старых определениях удельных весов разных препаратов (сделанных различными авторами) связаны с неудовлетворительным обезгаживанием.

С другой стороны, наружные поры лишь в некоторых случаях должны входить в толщу кристалла (см. разд. IV). Поэтому V_i сравнительно с V_a должно быть довольно значительной величиной (по крайней мере для многих препаратов).

Весьма существенно, что даже давление порядка 10 000 *am*, примененное к довольно пластичному веществу (золото), недостаточно для уничтожения пустот в препарате, где они возникли как следствие методики получения. Независимо от того, действительно ли медленная кристаллизация золота из раствора дает кристаллы столь исключительного удельного веса, как найденный Аверкиевым, несомненно, что целесообразнее, например, получить сплошной кристалл (веществ этого типа; см. ниже) путем роста в равновесных и тому подобных условиях, чем удалять поры с помощью сверхвысокого давления.

Подчеркнем, что тогда как удельные веса кристаллов сотен веществ характеризуются многими цифрами, относящимися к одной и той же модификации, кристаллы целого ряда веществ имеют удельный вес, колеблющийся в значительно более узких границах.

Например (по данным различных авторов, сведенным у Ландольта) удельный вес K_2SO_4

$$d_1 = 2{,}666,\ d_2 = 2{,}670,\ d_3 = 2{,}6633 \text{ и т. д.}$$

Это обстоятельство не может быть упущено из вида при обсуждении вопроса (см. ниже).

4. Вариации удельного веса кристаллов при механической обработке

При измельчении и, вообще, давлении на порошок, конечно, может измениться модификация, или аллотропическая форма. Так например, аморфные вещества при истирании часто переходят в кристаллические; некоторые — даже бурно. Давно известна, например, взрывчатая сурьма, т. е. аморфная сурьма, содержащая в порах

$SbCl_3$ и при растирании с взрывом переходящая в другую модификацию [Коген и Рингер [51] (1904)]. Под давлением в 12 000 *am* при 200° Бриджмен [52] получил (1922) графитоподобный трудногорючий фосфор с удельным весом в 1,5 раза больше обычного. Подобного рода факты не представляют ничего особенного — достаточно сличить рентгенограммы препарата до и после обработки, чтобы установить появление иной формы. Однако, получив совершенно сходные рентгенограммы двух препаратов с разными кажущимися удельными весами d_s, естественно, ни в коем случае нельзя заключить, что они различаются лишь наружной поверхностью кристаллов и их пор, увеличившейся при истирании. В них могут возникать внутренние микрокаверны и микротрещины (атомарных размеров) с увеличением объема внутренних пор V_i; с другой стороны, при истирании часть внутренних пор, через которые пройдут поверхности излома, станет наружной, что будет действовать в сторону уменьшения V_i, (последний фактор может превалировать, очевидно, лишь в случае, если в кристалле имеются довольно крупные поры, по которым произойдет раскалывание). Особо значительных изменений при истирании приходится ждать в случае хрупких кристаллов (кстати, к таковым принадлежит большая часть веществ, применяемых в технике абразивных процессов).

Приходится удивляться, что это явление и его возможные границы до последнего времени не только как следует не изучены, но и весьма скудно описаны.

Типичным образцом такой работы (не вникшей в суть дела) является исследование Рей [53], который нашел, что при истирании удельный вес кварца уменьшается с 2,638±0,002 до 2,528±0,002 и его теплота растворения в плавиковой кислоте увеличивается с 30,20 до 32,46 *кал*. Столь значительное увеличение теплоты растворения свидетельствует об образовании весьма большой поверхности, т. е. возникновении микропор.

К подобного же рода работам относится, например, исследование (1932) Таммана [72] „Изменение свойств неметаллических веществ при их обработке". Описано уменьшение удельного веса AgCl (а также уменьшение электропроводности и увеличение твердости) с вальцеванием. С нагреванием до 125—200° препарат претерпевает изменения в обратном направлении.

Как мы видим, в этих работах (типичных) совершенно не выяснено, благодаря изменению какого из факторов произошло изменение удельного веса.

На этом фоне особенный интерес вызывает сообщение Таммана и Морица [73] (1934), которые показали, что при истирании в агатовой ступке, под давлением до 20 *кг* кварца удельный вес последнего уменьшается на 20%, причем структура кварца, судя по рентгенограмме, не меняется, равно как и объем наружных пор V_a (т. е. истинный удельный вес d_r и V_a постоянны). Таким образом при истирании в кристаллах кварца как будто действительно появляются внутренние пустоты.

Как мы говорили, механическая обработка может повести и

к увеличению d_s; слишком большого увеличения *, впрочем, ждать не приходится, разве если только V_i довольно велико и притом обусловлено крупными порами. Их образования прежде всего следует ожидать у весьма неравновесных кристаллов, подвергшихся жесткой температурной обработке, у вязких стекловидных масс и т. п., имеющих включения воздуха, доступ жидкости к которым облегчается истиранием. Кстати, в упомянутой работе Таммана и Морица указывается, что при растирании кварцевого стекла и кристобалита наблюдается увеличение удельного веса на 2%.

Во всяком случае, подобные явления нельзя считать насегодня сколько-нибудь серьезно изученными ни даже выдвинутыми, как элементы достойной изучения проблемы, несмотря на их значительный теоретический и прикладной интерес **. Привлечь к ним внимание — задача этого раздела.

5. Изменение структуры кристалла в зависимости от структуры соприкасающейся твердой фазы

Давно известно, что при кристаллизации в присутствии зародыша, структура которого соответствует метастабильной модификации, легко образуется при благоприятных условиях именно эта последняя в соответствии с правилом ступеней Оствальда. Так например, в присутствии PbS из водных растворов NaBr кристаллизуется, как показали Странский и Тотоманов [40], ниже 50,7° не $NaBr\,2H_2O$, но метастабильный в этих условиях NaBr (изоморфный с PbS).

Однако имеют место, повидимому, и факты, когда в определенных условиях может исчезнуть устойчивая форма с образованием формы, менее устойчивой в обычных условиях. Так например, Финч, Кварель и Ребекк (1934) [54] недавно наблюдали, что пары Zn, сконденсировавшись на поверхности полированной меди, сначала дают четкую электронограмму (т. е. имеют кристаллическую структуру), но через несколько секунд кольца электронограммы исчезают. Явления этого рода заслуживают внимания со многих точек зрения. С одной стороны, их реальность свидетельствовала бы о тех опасностях, которым подвержено существование двумерных фольмеровских зародышей на поверхности некоторых типов подкладок. Во-вторых, процессы этого рода могут предшествовать, как нам кажется, некоторым реакциям между твердыми телами, нарушая структуру и изменяя реакционную способность компонентов. Это нарушение структуры может, в-третьих, иметь место в некоторых случаях обработки твердого тела режущей поверхностью другого твердого тела, для которого вырождение структуры режущей и тому подобной поверхности может означать непригодность или уменьшение пригодности к дальнейшей работе. Не лишне напомнить здесь старые работы Бейльби [55] (1904), полагавшего, что тонкий поверхностный слой полированного металла имеет аморфную структуру.

---

* При постоянстве модификации.

** Это направление включено нами в план нашей лаборатории.

Взгляды Бейльби впоследствии подверглись жестокой критике; действительно, они были без оснований распространены им на ряд других, более сложных явлений (в частности на скольжение двух слоев кристалла друг относительно друга). Однако в свете опыта Финча и других снова возникает вопрос об образовании на полированных плоскостях аморфных форм. Если во время появления работы Бейльби методика эксперимента была недостаточна для освещения проблемы, то современная физика имеет прекрасное орудие — метод электронограмм. Вопрос об экспериментальных исследованиях изменений структуры поверхностного слоя — с нашей точки зрения весьма назревший вопрос теории твердого тела и техники обработки поверхностей.

6. Влияние отжига на механические свойства кристаллов

Довольно значительная группа работ* посвящена вопросу о влиянии отжига на механические свойства кристаллов. Эти работы относятся почти исключительно либо к кристаллам каменной соли, либо к монокристаллам металлов.

Как известно, отжиг кристаллов NaCl чрезвычайно сильно отражается на их механических свойствах. Так например, в результате отжига до 600° предел упругости кристаллов NaCl оказался настолько низким, что кристаллы легко гнулись при неосторожном обращении [57], причем прочность отожженных образцов NaCl оказалась в 2 раза ниже, чем у естественных [58,52]. Не лишне отметить, что как в опытах с каменной солью, так и с кристаллами металлов было установлено значительное влияние ничтожных примесей посторонних веществ на прочность кристалла. Так например, содержание в кристалле NaCl 10^{-5} молей $PbCl_2$ (Блан и Смекаль[60]) дало значительное повышение прочности **.

Список отдельных экспериментов, показавших изменяемость многих свойств кристаллов в зависимости от их происхождения и обработки, можно было бы значительно увеличить. Однако в наши задачи входит не столько нагромождение опытного материала, сколько некоторые общие выводы.

Прежде всего бросается в глаза, что весь опытный материал (в интересующем нас разрезе) относится, главным образом, к кристаллам металлов и в связи с удобством эксперимента и особенно с дискуссией по поводу эффекта Иоффе — к опытам с каменной солью. Что касается кристаллов других веществ и других структур, то здесь мы имеем единичные исследования, не объединенные, вдобавок, никакой общей теоретической установкой.

Во-вторых, как мы уже отмечали, несмотря на прекрасное схо-

---

* Поланьи и Закс [56], Обреимов и Шубников [57], Шмидт и Фаупель [58] Блан [59] и др.

** Исследование этого рода изменений в зависимости от температуры отжига и от примесей должно быть признано важнейшей задачей технологии производства твердых сплавов.

ждение экспериментальных термохимических данных с теоретическими, полученными на основе теории ионных кристаллов (Бо́рн), механические и некоторые другие свойства кристаллов NaCl оказываются весьма далекими от тех, которые соответствуют теории. Смекаль[61] (1929) назвал свойства, не зависящие от примесей в кристаллах, от степени их обработки и т. д., структурно нечувствительными, свойства же, меняющиеся в зависимости от происхождения кристалла, — структурно чувствительными, отнеся к первым тепловую и химическую энергию кристалла, структуру решетки, термическое расширение и т. п., ко вторым — прочность, теплопроводность, электропроводность и т. п. За последние годы ряд свойств первой группы пришлось перенести во вторую, например модуль упругости (Семенцов и Кузнецов[62] и др.), причем, как правильно отмечает В. Кузнецов, весьма вероятно, что и другие нечувствительные свойства не остаются неизменными. Причину такого разделения свойств на две группы Смекаль и другие авторы видят в некоторой степени разрыхления решетки кристалла (объяснение, которое следует признать довольно примитивным, хотя и не противоречащим истине). В результате, как указывают многие авторы, существующая электрическая теория твердого тела не в состоянии объяснить изменяемости ряда свойств кристаллов и потому не может считаться удовлетворительной.

Нам кажется, что от самой прекрасной теории нельзя требовать больше того, что по воляют основные исходные предпосылки этой теории и те пути, по которым она развивается.

Современная теория кристалла — это (по традиции, которая досталась от классической кристаллофизики) все еще теория идеального кристалла, несмотря на то, что направление, начатое Фольмером, Косселем, Странским и другими, по существу ставит задачей установление закономерностей, определяющих свойства реального кристалла. Однако, поскольку систематика кристаллов и методов кристаллизации остается прежней, поскольку не поставлен, не выдвинут для решения ряд проблем, связанных с поведением реального кристалла, поскольку теория, в целом, рассматривает реальный кристалл все еще как своего рода исключение (продукт кристаллизации при слишком больших пересыщениях и т. п.), а не как правило, постольку теорию приходится признать стоящей еще в довольно большой мере на позициях классической кристаллофизики, необходимых, но не достаточных для решения задач сегодняшнего дня.

Предполагая по ряду вопросов высказаться в специальных статьях, мы здесь в порядке общей постановки проблемы намерены затронуть несколько, как нам кажется, небезынтересных моментов.

IV. О систематике кристаллов

Общепринятая в настоящее время систематика кристаллов по признаку элементов симметрии лежит в основе геометрической кристаллографии, представляющей на этой основе стройное целое.

К сожалению, классическая школа, строившая теорию кристалла применительно к идеальному кристаллу, пыталась в соответствии с этим направлением использовать систематику элементов сингонии для построения и физической кристаллографии, исследуя симметрию явления в кристалле как функцию симметрии среды (Вульф).

Это направление в свое время было совершенно необходимо и вполне целесообразно, дав вполне определенные результаты. На базе геометрической характеристики кристалла физической кристаллографией было построено:

а) учение об изотропии или анизотропии кристалла в целом,

б) представление о равновесной и неравновесной формах реального кристалла (в связи с этим были сделаны и попытки характеристики отношения капиллярных постоянных отдельных граней).

В связи с такой специфичностью систематики кристаллофизика приспосабливала ее для своих целей с помощью физических критериев, а именно свойств, присущих определенным сингониям кристалла и т. п. (двойное лучепреломление, вращение плоскости поляризации и т. п.). Как пример такого отыскания зависимости симметрии явления от симметрии среды приведем строки из труда Г. В. Вульфа [63].

„Двойное лучепреломление происходит в средах не всякой симметрии: среди кристаллов есть пять классов, не обладающих двойным лучепреломлением. Из остальных же классов в девятнадцати это явление не может происходить по одному направлению, называемому оптической осью: идущая по направлению такой оси световая волна не разделяется на две" и т. п.

Зависимость симметрии явления от симметрии среды — вот в одной фразе сущность систематики классического направления теоретической кристаллофизики.

Кроме этой „подчиненной" систематики, были попытки классифицировать фактический материал на основе методов получения кристалла.

В целом результаты этого направления прекрасно отражены В. Д. Кузнецовым в его интересной книге [64]. Методы получения кристалла таковы:

1) кристаллизация из раствора,
2) кристаллизация из расплава,
3) кристаллизация из парообразного состояния,
4) рекристаллизация.

Эта классификация методов, охватывая все многочисленные случаи образования кристаллов—из газообразных, жидких, твердых веществ и растворов, при первом взгляде кажется предельно полной.

Однако, если поставить проблему о вариации констант и свойств кристалла, или, что то же, проблему теории и, следовательно, систематики реальных кристаллов, эта классификация является, как мы считаем, недостаточной.

В частности, классифицированная выше методика является той методикой, следуя которой стремились до сих пор получить кристаллы, возможно более близкие к идеальным, но не общей классификацией методов получения реальных кристаллов (см. ниже.)

Для выяснения нашей исходной точки зрения вернемся к смекалевскому делению свойств кристалла на структурно чувствительные и структурно нечувствительные. Это деление является слишком схематическим. Действительно, нетрудно показать, исходя из весьма общих соображений, что одно и то же свойство у одних кристаллов будет принадлежать к первой группе, у других — ко второй. Представим себе кристалл, имеющий форму куба с длиной стороны, пусть, в 1 *мм*. Если провести через центр куба и центры двух его противоположных граней плоскость и предположить, что в кристалле вдоль этой плоскости образовалась трещина толщиной в 10 атомных расстояний (10 А) (рис. 3), причем атомы (ионы), занимавшие это пространство, удалены (так что кристалл расколот на-двое), но обе половины не разъединены, то целый ряд свойств кристалла не изменится — термохимические, химические, многие оптические и т. п. Однако другие свойства будут меняться в весьма широких пределах. Так, тепло- и электропроводность в направлении, параллельном раскалывающей плоскости кристалла, уменьшается на 10^{-6} первоначальной величины (отношение сечения трещины к площади грани), в направлении же, перпендикулярном плоскости раскола, упадет до нуля; то же обнаружится при исследовании прочности кристалла на разрыв. Сопротивление сжатию будет равно нулю в пределах 10^{-6} первоначального объема (объем трещины), а затем резко возрастет до исходной величины.

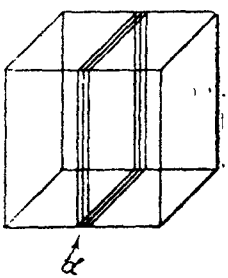

Рис. 3. Трещина, ‖ грани (100) кристалла

Нетрудно представить, что если эти микротрещины равномерно распределены по всему кристаллу, то специфичность направления, столь утрированная в рассмотренном крайнем случае, исчезнет. Такой реальный кристалл будет вести себя при исследовании его статистических констант и свойств более изотропно.

В общем случае реальный кристалл отличается от идеального тем, что на анизотропию, вызванную свойствами вещества кристала, накладывается анизотропия его дефектов, результирующая коих определяет свойства кристалла. Но анизотропия вещества кристалла представляет собой структурное явление (зависящее от строения атомов и т. п.,—мы будем называть ее структурной), анизотропия же дефектов — генетическое (зависящее от происхождения кристалла, — мы будем называть ее генетической). Можно заранее предвидеть, что в отношении очень немногих свойств обе компоненты будут всегда действовать в одном направлении или сохранять постоянные значения. В большинстве случаев будут наблюдаться колебания или по величине или по направлению одной или обеих компонент со всеми отсюда вытекающими следствиями.

Рассмотрим для примера случай, когда структурная анизотропия кристалла

$$A_s = \text{const},$$

пусть генетическая анизотропия вызывается простейшей причиной: наличием в кристалле пор.

Пусть сечение кристалла равно 1 *см*^{2}, длина 4 *см*; тогда объем $V_s = 4$ *см*$^3 = 4 \cdot 10^3$ *мм*^{3}. Пусть поры имеют форму кубов, стороны которых равны $2 \cdot 10^{-6}$ *мм*; если общий их объем $V_i = 1 \cdot 10^2 \cdot 2 \cdot 10^{-6}$ *мм*$^3 = 2 \cdot 10^{-4}$ *мм*^{3}, то отношение

$$\frac{V_s}{V_i} = \frac{4 \cdot 10^3}{2 \cdot 10^{-4}} = 2 \cdot 10^7.$$

Общее число пор

$$\sum = \frac{2 \cdot 10^{-4}}{8 \cdot 10^{-18}} = 0{,}25 \cdot 10^{14}.$$

Нетрудно видеть, что условия подобраны нами так, что площадь проекции всех пор, помещенных в одной плоскости α, перпендикулярной длинной оси кристалла, в точности равна сечению кристалла. Допустим теперь, что эти поры диффундируют (рис. 4) по кристаллу параллельно его длинной оси, т. е. так, что сумма проекции их оснований на основания кристалла β и γ попрежнему равна площади этих оснований.

В случае *b*, приложив электроды к основаниям β и γ, мы получим электропроводность, равную нулю, ибо поры, собранные в слое α, будут служить изолятором. В случае *a* электропроводность окажется имеющей конечную величину.

Диффундируя, поры могут поместиться и цепочками или ступеньками (*c*), т. е. так, что сумма проекций их сечений на основания β и γ будет меньше площадей последних. В этом случае электропроводность опять заметно возрастает.

Если мы допустим укрупнение пор, например в предельном случае поры соберутся в одну большую кубическую (*e*) или параллелепипедальную (*d*) каверну, то при их ничтожном суммарном объеме их существование вовсе не скажется на размерах электропроводности сравнительно с кристаллом, лишенным пор.

Таким образом электропроводность кристалла в случае *b* будет очень чувствительна к существованию пор, в случаях *d* и *e* — нечувствительна; случаи *a* и *c* — промежуточные. Аналогично будут вести себя и многие другие свойства и константы реального кристалла.

Из вышеприведенной картины отчетливо вытекает следующий вывод: предельно равномерно распределенные дефекты (*a*) и особенно предельно сконцентрированные дефекты (*e*) менее всего отражаются на свойствах кристалла, зависящих от генетической анизотропии, и чрезвычайно сильно отражаются плоскостные дефекты (*b*).

В таком случае, принимая вместе с Фольмером, Косселем, Странским и др., что кристаллы растут или стремятся расти послойно (сетками решетки), мы сразу же констатируем, что механизм роста

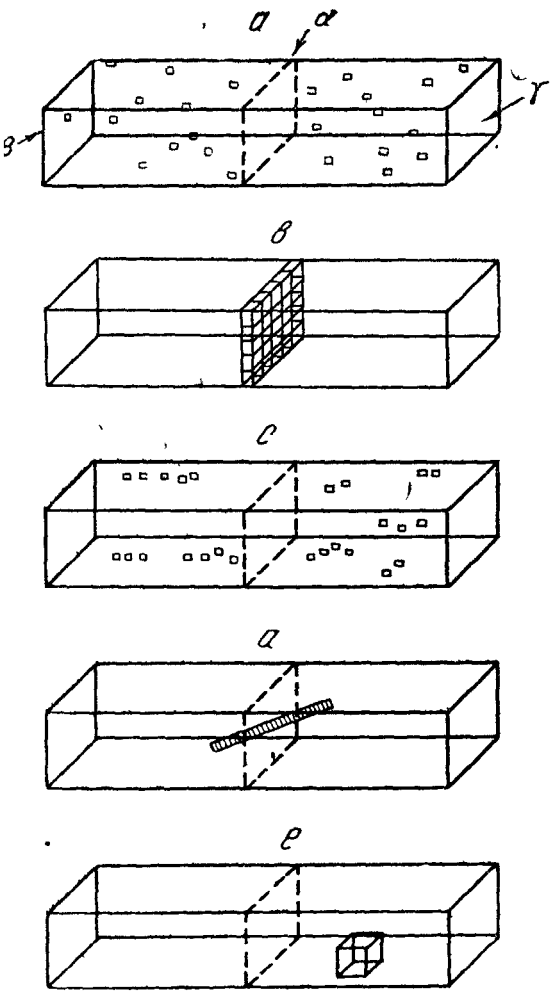

Рис. 4. Различные случаи распределения микропор в кристаллах

кристаллов весьма способствует увеличению роли дефектов. Очевидно, что если кристалл растет в не слишком благоприятных, но не сильно колеблющихся условиях, при которых имеет место равномерное распределение небольших дефектов, генетическая анизотропия должна проявиться в меньшей мере, чем если в условия, обеспечивающие идеальный рост кристалла, внезапно вторгаются возму-

щающие факторы, которые на кратчайшее время нарушат правильность заполнения ряда сеток.

Возвратимся теперь к вопросу о систематике кристаллов. Совершенно очевидно, что в дополнение к известной зависимости симметрии явлений от симметрии среды, т. е. к систематике, которую мы будем ниже называть морфологической, нужно установить зависимость и симметрии явлений, и симметрии среды от характера и распределения межатомных связей в кристалле, т. е. установить структурную систематику кристаллов.

Наконец, нужно иметь и возможно более полную генетическую систематику, которая облегчила бы создание общей теории генетической анизотропии кристалла. До сего времени, к сожалению, и в вопросе о структурной, и в вопросе о генетической систематике положение оставляет желать много лучшего. Поэтому мы позволим себе изложить здесь коротко свою точку зрения, которая будет нами подробнее продискутирована в другом месте.

Структурная систематика кристаллов (*S*—тип)

Уже давно известны различные типы кристаллических решеток*:

1) ионные решетки, например [NaCl],
2) атомные решетки, „ $[C]_{алмаз}$,
3) решетки металлов, „ [Au].
4) молекулярные решетки „ $[CCl_4]$

и ряд промежуточных, например слоистые $[C]_{графит}$, цепные (парафины) и т. п. Общая характеристика как основных, так и промежуточных типов неоднократно излагалась различными авторами (ей отведено значительное место и в одной из наших работ[65]) и использовалась кристаллофизикой.

Впрочем, использование это имело несколько односторонний характер. Из свойств решеток вытекают, в первую очередь, представления о структурной анизотропии, определяющей свойства идеального кристалла. В этом направлении, соответствовавшем, кстати, классическим представлениям кристаллофизики, и работала исследовательская мысль.

Из последних работ в этом направлении укажем на интересное исследование Странского[66], изучавшего вопрос о равновесной форме идеального кристалла с гомеополярной** структурой в отличие от кристаллов типа [NaCl] и пришедшего к выводу, что если у [NaCl] углы и ребра заняты ионами, начинающими новый слой, то у гомеополярных*** кристаллов углы и ребра должны быть округлены. Этому же вопросу посвящены и другие работы (например Странский и Каишев[67]).

---

* Мы будем пользоваться следующими обозначениями: [ ] — кристалл; || — аморфное вещество; { } — жидкость; ( ) — газ, пар.

** Терминология Странского.

*** Термин устаревший (воспроизводится нами по Странскому). Пользоваться им не следует.

Поскольку нас здесь интересует теория реального кристалла, мы намерены затронуть проблему с совсем иной стороны; коротко рассмотреть (в разделе V) явление генетической анизотропии как функцию структуры кристалла При установлении зависимостей этого рода, как нам кажется, решающим фактором являются в первую очередь характер и распределение сил связи между компонентами кристалла и лишь во вторую очередь — обусловленная последним структура его элементарной ячейки и морфологические признаки (сингония и т. п.). При таком понимании термина „структурная систематика" мы полагаем целесообразным строить ее следующим образом.

I. Кристаллы, образовавшиеся за счет исключительно межатомных сил, имеющих сравнительно равномерное пространственное распределение

В кристаллах этого типа все атомы образуют как бы одну большую молекулу.

1. Кристаллы с ионными связями:

$$[NaCl].$$

Эти кристаллы имеют координационную решетку.

2. Кристаллы с атомными связями и локализованными валентными электронами.

К таким кристаллам относятся:

$$[C]_{алмаз};\ [CSi].$$

3. Кристаллы с атомными связями и свободными валентными электронами.

К таким относятся решетки металлов

$$[Au]$$

II. Кристаллы, образовавшиеся за счет межатомных сил, заметно сосредоточенных в определенных направлениях

1. Кристаллы с атомными связями и преимущественно плоскостным распределением межатомных сил. Образуют слоистые решетки:

$$[C]_{графит}.$$

2. Кристаллы с преимущественно линейным (цепным) распределением атомных сил.

III. Кристаллы, образовавшиеся за счет *а*) атомных (или ионных), и *б*) молекулярных сил

Такие кристаллы состоят из молекул: *а*) входящие в состав которых атомы не полностью осуществили максимальные возможные валентности и склонны осуществлять их при сближении молекул,

или *б*) внешнее силовое поле которых проявляется при сближении молекул в их значительном взаимодействии друг с другом (довольно высокие энергии и температуры сублимации). Последний тип является переходным к IV.

IV. Кристаллы, образовавшиеся за счет межмолекулярных сил

(обусловленных постоянными или индуцированными дипольными моментами, вообще поляризационными эффектами; в предельном случае—силами Ван-дер-Ваальса):

1. Молекулы с преимущественно объемным распределением внутреннего силового поля ($[CCl_4]$; $[SF_6]$).

2. Молекулы с преимущественно плоскостным распределением внутреннего силового поля ($[C_6H_6]$).

3. Молекулы с преимущественно линейным (цепным) распределением силового поля ($[C_nH_{2n+2}]$).

Кроме типов 1 — IV возможны некоторые менее важные комбинации. Отметим, что кристаллы типа *S* II 1 и *S* IV (соответственно *S* II 2 и *S* IV 3) отличаются друг от друга тем, что у первых плоскости (или цепи) могут состоять из любого числа атомов, соединенных одинаковыми (лишь межатомными) силами, тогда как у вторых и плоскости и цепи состоят из отдельных молекул и, следовательно, чередуют межатомные и межмолекулярные силы.

Очевидно, что два кристалла одной и той же сингонии, но разных типов связи, должны иметь разные возможности проявить генетическую сингонию.

Так как последняя в свою очередь зависит и от типа реакции образования кристалла, то нам остается остановиться на кажущейся нам целесообразной систематике процессов образования кристалла с тем, чтобы в V разделе загронуть некоторые выводы.

Генетическая систематика кристаллов (*G* — тип)

Надлежит различать следующие процессы образования кристаллов:

1. Процессы кристаллизации твердой фазы в однокомпонентной моновариантной (или инвариантной) системе, причем кристалл формируется из ранее образовавшегося вещества, количество которого в системе во время образования кристалла остается неизменным, т. е.

$$\frac{dq}{dt} = 0.$$

Сюда надлежит отнести следующие типы реакции образования кристалла:

1. Конденсация паров сублимированных веществ

$$(AB) \rightleftarrows [AB], \text{ например } (I_2) \rightleftarrows [2I].$$

2. Кристаллизация жидких веществ, в частности расплавов того же состава, что и кристалл

$$\{AB\} \rightleftarrows [AB], \text{ например, } \{KCl\} \rightleftarrows [KCl].$$

3. Рекристаллизация твердых или аморфных веществ

$$[AB]_\alpha \rightleftarrows [AB]_\beta; \ |AB| \longrightarrow [AB], \text{ например } [S]_\alpha \rightleftarrows [S]_\beta.$$

II. Процессы кристаллизации твердой фазы в дву- или поликомпонентной системе, причем кристалл формируется из ранее образовавшегося, находящегося в сольватированном состоянии вещества, количество которого в системе во время образования кристалла остается неизменным, т. е.

$$\frac{dq}{dt} = 0.$$

Сюда надлежит отнести следующие два типа реакций:

1. Молекулы растворителя не входят в состав элементарной ячейки кристалла (и могут присутствовать в кристалле лишь за счет дефектов), т. е.

$$AB_{раств} \rightleftarrows [AB], \text{ например } KCl_{aq} \rightleftarrows [KCl].$$

2. Молекулы растворителя входят в состав кристалла

$$AB_{раств} \rightleftarrows [AB_{(solv)n}], \text{ например } LiCl_{aq} \rightleftarrows [LiCl2H_2O],$$

III. Процессы кристаллизации твердой фазы в поликомпонентной системе, причем кристалл зарождается и растет из вещества, образующегося в результате параллельной химической реакции, протекающей за пределами кристалла или на его поверхности, т. е.

$$\frac{dq}{dt} \neq 0.$$

Сюда должны быть отнесены следующие типы реакций образования кристалла:

1. Термическое разложение какого-либо жидкого или парообразного вещества

$$[AB] \longrightarrow [A] + B, \text{ например } 2(CrO_2Cl_2) \longrightarrow [Cr_2O_3] + \frac{1}{2}O_2 + 2Cl_2.$$

2. Взаимодействие паров или растворов двух веществ

$$A_m + B_n = C_0 + D_p,$$

например

$$(NH_3) + (HCl) = [NH_4Cl],$$
$$2(CrCl_3) + 3(H_2O) = [Cr_2O_3] + 6(HCl),$$
$$Ba^{++}aq + SO_4'' \, aq = [Ba^{++}SO_4''] + aq.$$

IV. Процессы кристаллизации твердой фазы в поликомпонентной системе, причем кристалл образуется из кристалла (или аморфного вещества) другого химического состава т. е. в результате химической реакции, протекающей в пределах пространства, занимаемого частицами нового кристалла; при этом $\frac{dq}{dp} \neq 0$. Сюда должны быть отнесены следующие типы реакций образования кристалла:

1. Диссоциация исходных кристаллов или аморфных веществ с выделением части вещества

$$\begin{matrix}[AB] \longrightarrow [A] + B, \\ |AB| \longrightarrow [A] + B,\end{matrix} \quad \text{например } 2|Cr(OH)_3| \longrightarrow [Cr_2O_3] + 3H_2O.$$

2. Поглощение исходным твердым веществом других веществ

$$[A] + B = [AB], \text{ например } [CaCl_2] + 8(NH_3) = [CaCl_2 8(NH_3)].$$

3. Взаимодействие исходного кристалла с другим веществом с образованием в результате реакции в числе прочих продуктов кристалла нового состава

$$[AB] + C = [A] + BC, \text{ например } [CSi] + 2(Cl_2) = [C] + (SiCl_4).$$

Мы уже отмечали, что кристаллофизика создавала до самого последнего времени теорию идеального кристалла*.

Это не могло не отразиться и на подходе к методике образования кристалла. Достаточно сличить классификацию В. Д. Кузнецова с приведенной выше, чтобы убедиться, что первая охватывает лишь типы реакции *G* I и *G* II, которые причислялись теоретической химией к физико-химическим реакциям, каковой формально является и образование кристалла. Впрочем, уже и между этими группами процессов имеется существенная разница, заключающаяся в том, что при реакциях группы *G* II растворенное вещество должно освободиться от растворителя либо полностью (*G* II 1) либо частично (*G* II 2), прежде чем попасть в сетку кристалла, *A* так как десольватация протекает на поверхности кристалла, то очевидно, что в поверхностном слое создается весьма сложная

---

* В результате возникал значительный разрыв между теорией, старавшейся получать кристалл в идеальных условиях, выращивать отдельные зародыши и т. п., и технологией, получавшей кристаллы в прямо противоположных условиях громадных пересыщений и скоростей роста, в присутствии миллионов зародышей, неравномерных температурных и концентрационных режимов и т. п. С отсутствием специального исследования таких кристаллов можно было мириться с точки зрения таких отраслей производства, которые заинтересованы в выпуске определенного вещества и где специфические свойства, присущие кристаллической форме, не играют особой роли (производство сахарного песка, реактивная и омышленность и т. п.). Однако для многих производств (например абразивных материалов и твердых сплавов) структурные элементы кристалла не являются второстепенными. Это должно быть особо подчеркнуто, когда мы говорим о необходимости создания теории реального кристалла.

сбстановка, которую нельзя сравнить со случаем, например, образования кристалла из пара (*G* I 1).

Совершенно исключительное невнимание постигло кристаллизационные процессы групп *G* III и *G* IV, „беда" которых в том, что они лежат на границе кристаллофизики и химии, по каковому случаю обе дисциплины прошли мимо этих процессов, как бы представляя друг другу удовольствие ими заниматься. В самом деле, любой тип реакций групп *G* III и *G* IV прекрасно известен химии с давних пор. Например, реакции, подобные $2\ (CrO_2\ Cl_2) = [Cr_2O_3] + \frac{1}{2}\ (O_2) + 2(Cl_2)$, известны десятками. Однако химия интересовалась всеми их деталями, кроме одной — структуры образовавшейся твердой фазы и процесса образования кристалла. Кристаллофизика же при одном виде уравнений, подобных вышенаписанному, причисляла их к химическим.

Чрезвычайно важно подчеркнуть, что во всех процессах групп *G* III налицо две накладывающихся друг на друга реакции:

1) образование вещества кристалла,
2) образование кристалла,

так, что, например, реакция

$$2HJ = H_2 + [2J]$$

в сущности состоит из двух

$$2HJ = \widetilde{J}_2 + H_2, \quad \widetilde{J}_2 + H_2 = [2J] + H_2$$

причем $\widetilde{J}_2$ означает возникновение вещества иод, образующего кристаллы иода. Совершенно очевидно, что обычные химические уравнения смазывают существо дела, как бы отождествляя процесс образования иода и процесс образования кристалла иода. Кстати, мы пишем [2J], а не [J_2], ибо иод образует атомномолекулярную решетку. Нам кажется целесообразным различать начертания следующим образом:

2 [A]	[2 A]	[A_2]
атомная решетка	атомномолекулярная решетка	молекулярная решетка, состоящая из A_2-молекул

т. е. для иода пришлось бы в соответствующих случаях писать:

2 [J] [2 J] [J_2]

В процесах группы *G* III нельзя ограничиться исследованием реакции образования кристалла, пытаясь отделить ее от реакции образования вещества кристалла — это дает только отрицательные результаты. В равной мере, закономерности образования кристаллов, установленные на процессах группы *G* I и отчасти *G* II, не могут быть без оговорок применены в этом случае.

Весьма сложны процессы группы *G* IV, отличающиеся от случаев рекристаллизации, или взаимного перехода модификации *G* I 3, тем, что внутри кристалла одновременно происходит химическая реакция, и новый кристалл должен образоваться из вещества, распределенного в пространстве, занимавшимся старым кристаллом, состоявшим из другого вещества, т. е. в пространстве, в котором происходит непрерывная диффузия посторонних продуктов или компонент реакции.

Процессы этой группы в химии неоднократно исследовались, однако, лишь в чисто химическом разрезе. В лучшем случае, учитывались некоторые свойства образовавшихся кристаллов, как например, кажущийся удельный вес и структура элементарной ячейки по данным рентгенограммы, снятой в какой то неопределенный момент, чаще всего по окончании процесса, т. е. наименее интересной.

Из таких экспериментальных работ, выяснивших хотя бы удельные веса препаратов, отметим для примера интересные исследования Ле Блана и Рихтера[68], которые определили удельный вес MgO, полученной разными путями. Оказалось, что удельный вес MgO, полученной из прокаленного $Mg(OH)_2$, достигает 3,583 из $MgCO_3 3H_2O$ — 3,538, из магнезита $MgCO_3$ — 3,525, из $Mg(NO_3)_2 6H_2O$ — 3,332, (тогда как из рентгенограмм, как нашел Ринне, следует 3,58), а удельный вес периклаза (природная MgO) достигает 3,75.

В этой же работе отмечено, что маленькие шестигранные иглы $MgCO_3 6H_2O$ при прокаливании переходят в MgO, не теряя прежнего вида; при сохранении объема кристалла удельный вес последнего падает до 1,80, т. е. кристалл (как следовало ожидать) имеет поры.

Аналогичными данными характеризуют и другие авторы удельные веса различных веществ, получающихся при реакции *G* IV 1. Более глубокие исследования, к сожалению, нам не известны. Еще хуже обстоит дело с реакциями *G* IV 2 и *G* IV 3*.

А между тем вещества, получающиеся в результате реакций группы *G* IV, имеют большое промышленное значение **. Это еще один веский довод в пользу того, что механизм образования этих кристаллов и их свойства должны стать объектом серьезных исследований.

Теперь вернемся к вопросу о свойствах реального кристалла в зависимости от его структурной и генетической характеристики.

V. О некоторых закономерностях образования и свойств реальных кристаллов

Здесь мы коснемся только некоторых наших взглядов на эту сложную проблему.

---

* Некоторые исследования начаты в нашей лаборатории.

** Эти препараты имеют громадную поверхность; они должны в ряде случаев образовывать чрезвычайно дисперсные зерна (полировочный материал); в массе они должны крайне плохо проводить электрический ток и тепло (изоляторы) и т. п.

1. Структурная инерция. Квазистабильное состояние

Как известно, углы валентности молекулы, состоящей из более чем двух атомов, вследствие колебательного движения последних слегка меняются, равно как и расстояние между центрами атомов. Если кристалл принадлежит типу S IV, эти изменения весьма мало тормозятся взаимодействием молекул вследствие незначительности межмолекулярных сил.

Напротив, у кристаллов типа S I, в которых все атомы связаны в одно сплошное целое, спонтанное уменьшение углов валентности или расстояний между одними атомами сопровождается увеличением их между соседними, препятствующим этому изменению. С другой стороны, если в какой-то части кристалла был преодолен некоторый энергетический барьер и система перешла в данном месте в метастабильное состояние, возврат к прежней (стабильной) конфигурации этой группы атомов затрудняется по тем же причинам. В результате в отличие от газов в кристаллах флюктуации могут быть метастабильными. Мы имеем здесь дело с доведенной до предела структурной инерцией материи.

Если данное вещество может образовать несколько модификаций, то согласно правилу ступеней сначала стремятся образоваться менее стабильные формы, переходящие в более стабильные (Оствальд). Тогда как в последнее время некоторые авторы считают это правило применимым и к кристаллам (Странский и Тотоманов [40] и др.), другие, например Еллинек [17], считают его теоретически не обоснованным, ибо иногда возникает одновременно несколько модификаций, иногда только устойчивая, иногда только неустойчивая. Нам кажется, что в общей постановке вопроса дискуссия будет совершенно бесплодна.

В известной игре шарики, скатываясь по наклонной плоскости, попадают в промежуточные лунки. В зависимости от запаса энергии шарик может и проскочить верхнюю лунку, не попав в нее, и задержаться в ней на мгновение, чтобы продолжить свое падение, и, наконец, прочно в ней застрять, требуя энергии активации (толчка), чтобы покинуть это метастабильное состояние (рис. 5*а*).

В газах, в жидкостях, даже во многих аморфных веществах компоненты являются такими более или менее самостоятельными шариками с запасами энергии, отличающимися у разных молекул (при данной температуре и давлении) в довольно широких пределах в соответствии с кривой распределения Максвелла. В результате, если возможно несколько промежуточных состояний, всегда найдется множество молекул, переходящих в стабильное состояние по каждому из различных вариантов.

Естественно, что каждая молекула вовсе не обязана (более того, по своим энергетическим возможностям не может) задержаться на всех метастабильных состояниях. Поэтому правило ступеней лучше было бы сформулировать так: „Если, кроме конечного стабиль-

ного состояния, возможно несколько метастабильных, различные компоненты или части системы могут пройти через некоторые из них, или через все в зависимости от своих запасов энергии и высоты потенциальных барьеров каждого из этих состояний".

В отличие от других агрегатных состояний в кристаллах, особенно типа S I 2, тысячи шариков, попадая в потенциальную яму или преодолевая потенциальный барьер, связаны вместе. В зависимости от характера этих связей по-разному должна проявиться структурная инерция вещества; однако в большинстве случаев она ведет к тому, что метастабильное состояние в кристаллах приобретает специфически устойчивый характер (рис. 5*b*). Поэтому, если в смысле условий реакции среду, в которой нет прочных сил связи

Рис. 5. Метастабильное и квазистабильное состояния по отношению к стабильному

между атомами (молекулами), можно сравнить с наклонной доской, имеющей неглубокие лунки, кристаллическое состояние типов S I и S II соответствует рельефу постепенно опускающегося к морю горного хребта с высочайшими вершинами и глубокими пропастями, попав в которые трудно выбраться. Наиболее общеизвестным примером трудности такого перехода из метастабильной формы в стабильную является существование алмаза и графита; теплоты сгораний их весьма близки и равны соответственно 7869 и 7856 *кал.* Таким образом для подобных кристаллов метастабильное состояние имеет совершенно иной физический смысл, чем для других агрегатных состояний: при надлежащей глубине потенциальной ямы вероятность того, что система из нее выберется, является настолько малой, что становится несущественным, есть ли рядом еще более глубокая яма стабильного состояния, в которое система могла бы перейти. Подобные метастабильные состояния мы будем называть квазистабильными. В отличие от кристаллов типа S IV* кристаллы типа S I и S II должны встречаться не обязательно в стабильных, а в тех модификациях, какие вытекают из метода получения кристалла. Именно этому обязано своей повседневной распространенностью квазистабильное белое олово.

* У которых высота потенциального барьера значительно ниже.

Этот особенный характер метастабильных состояний определенных типов кристаллов подводил многих видных исследователей *. Подчеркнем, что из сказанного следует ряд важных практических следствий о зависимости модификации и структуры кристалла от метода его получения, по-разному отражающегося на свойствах кристаллов разных типов химических связей. Другая сторона структурной инерции, проявляющейся в реальных кристаллах, заключается в следующем: по аналогии с переходом твердого состояния в жидкое (и наоборот) привычно думать, что переход одной формы в другую происходит при строго определенной температуре. Состояния, подобные переохлаждению (пересыщению), рассматриваются в классической химии скорее как исключения.

В кристаллах, однако, процесс перехода одной формы в другую должен протекать значительно более сложно, с „размазыванием" в определенных случаях точек перехода квазистабильных форм в стабильные и стабильной в прежних условиях формы в стабильную при новых условиях.

Например, структурная инерция должна сказываться в том, что квазистабильная форма переходит в стабильную в весьма широком интервале, например, температур, так что вместо точек (или размытых точек) перехода должны появляться области перехода.

Появление областей перехода часто наблюдалось и раньше для случая, если переходящая модификация содержала растворенную примесь (например SO_2 в сере), и в этом прежде всего сказывался эффект присутствия так называемых минерализаторов при кристаллизации веществ. Однако действие минерализаторов может быть гораздо более тонким. Так, в недавно законченной в нашей лаборатории работе ** было показано, что аморфная окись хрома переходит в кристаллическую, в зависимости от состава присутствующего газа, в интервале температур от 380 до 630°. С мый переход также растягивается во времени. Процесс протекает весьма сложно.

Чрезвычайно интересное сообщение о другого рода замедленных переходах на примере $NaNO_3$ опубликовано Крачек и Позняк [69] (1931); там же имеются ссылки на других авторов.

Так или иначе, структурная инерция, свойственная кристаллическому состоянию, может проявляться в довольно разнообразных формах в зависимости от *S*- и *G*-типов кристалла.

2. О некоторых закономерностях роста кристаллов

Принятая Коссель-Странским и Фольмером картина роста кристаллов кажется нам несколько односторонней: она развита, главным образом, применительно к кристаллам NaCl; кроме того она несмотря на учет ряда деталей процесса, не лишена схематичности.

---

* Будет рассмотрено в специальной статье.

** Ответственный исполнитель М. А. Хачванкян и А. М. Якубович; работа готовится к печати.

Попробуем рассмотреть явление более обще.

Во-первых, вовсе не обязательно, чтобы частицы, налетающие на растущую грань, были одноатомны или одноионны. В условиях $t°$ и p, когда возможен рост кристалла, межатомные силы настолько велики, что становится неизмеримым взаимодействие атомов (ионов) между собой до попадания на грань кристалла с образованием микроагрегатов (например у кристаллов S I, S II и S III).

Избежать такого образования микроагрегатов можно либо в тех случаях, когда силы взаимодействия между частицами пара или жидкости из которых строится кристалл, очень малы (S IV), либо если какая-нибудь причина может удержать частицы от взаимодействия. К таким причинам можно отнести:

а) присутствие сольватирующей оболочки (молекул растворителя), от которой компонент может освободиться лишь на грани кристалла (G II),

б) протекание реакции образования вещества (G III), из которого состоит кристалл, на стенке этого кристалла, когда, следовательно, образовавшиеся атомы придут в соприкосновение со стенкой раньше, чем друг с другом.

в) в системах G I путем охлаждения не всей массы, а растущей плоскости кристалла (зародыша).

Конечно, микроагрегаты, попав на поверхность кристалла, могут быть в некоторых случаях источниками микропор, т. е. создания некоторого объема V_i.

Во-вторых, нельзя, однако, рассматривать такие микроагрегаты чисто механически, как груду раз и навсегда наваленных на поверхность кристалла камней неизменной формы безотносительно к размеру и структуре этих микроагрегатов. Если, как показал Фольмер, на поверхности некоторых кристаллов существует двумерный подвижной слой, в котором возможна миграция частиц, то прежде всего надлежит помнить, что условия миграции в зависимости от типа кристалла должны меняться в самых широких пределах в соответствии с характером силового поля и энергии связи атома с поверхностью [т. е. от высоты и характера потенциального барьера, который приходится атому (молекуле и т. п.) преодолевать с переходом от одной точки поверхности к другой]. Совершенно очевидно, что в случае весьма прочных связей атомов с поверхностью (например алмаз) условия миграции очень неблагоприятны, чего нельзя сказать о кристаллах со слабыми связями (например бензол).

В равной мере исправление дефектов роста в результате отрыва (испарения) наиболее слабо связанных молекул (атомов) с конденсацией других молекул в местах с более значительным силовым полем (трещинах и т. п.) также облегчается в случае малой прочности связей.

Таким образом кристаллы типа S I, S II, S III имеют совершенно разную миграционную характеристику поверхности, а значит, и разные возможности к заполнению поверхностных лунок и, следовательно устранению дефектов (полостей). (Конечно, для одного и того же кристалла характеристика эта меняется в зави-

симости от температуры. При достаточно высокой температуре или малой прочности связи данного *S*-типа весьма возрастает вероятность миграции не только на поверхности и в пределах полостей внутри кристалла, но и в заполненных атомами слоях, имеющих „дыры" атомарных размеров).

В связи с этим, например, при кристаллизации не только вещества одного и того же *S*-типа, но даже одного и того же вещества из раствора с образованием или без образования кристаллосольвата, условия исправления дефектов резко меняются. Так как энергия отрыва несольватированного иона значительно выше, чем сольватированного, то получение хороших кристаллосольватов должно в общем удаваться лучше, чем получение кристаллов безводных солей. В равной мере, образование хороших кристаллов фторидов, вообще говоря, должно протекать труднее, чем хлоридов, бромидов или нитратов. (Конечно, нельзя отвлечься и от *G*-типа кристалла, который может внести поправки, вызванные методом получения кристалла). Кристаллы типа *S* IV имеют бо́льшую возможность при образовании из пара получаться лучшими, чем кристаллы типа *S* I (сравни сублимированное золото *S* I и бензойную кислоту *S* IV).

При достаточно легкой миграции образование кристалла из микроагрегатов, величина которых не превышает размеров элементарной ячейки, может не сопровождаться столь заметным количеством пустот, как в случае затруднения миграции вследствие возможности заполнения этих пустот в момент попадания микроагрегата на поверхность или даже после того. Напротив, при значительных потенциальных барьерах образование микроагрегатов окажется непоправимым злом; если учесть, что, например, твердые соединения, применяемые в промышленности, все должны иметь весьма высокие потенциальные барьеры, нетрудно сделать вывод, что при получении их, например, по типу *G* III 2 рост кристаллов из микроагрегатов означает бо́льшую вероятность понижения механических качеств продукции. В таких случаях *G*-тип реакции образования кристалла из газообразных компонент (*G*-характеристика) может сыграть решающую роль.

Рассмотрим для примера две реакции:

$$1)\ 2(CrO_2Cl_2) = [Cr_2O_3] + (Cl_2) + \frac{1}{2}(O_2)$$

и

$$2)\ 2(CrCl_3) + 3(H_2O = [Cr_2O_3] + 6(HCl).$$

В обоих случаях разлагаются газообразные компоненты с образованием $[Cr_2O_3]$.

Однако в первом случае реакция протекает почти исключительно на поверхности кристалла, так что продукт распада $[Cr_2O_3]$ может сразу присоединиться к поверхности грани. Во втором случае реакция легко идет и в объеме, где образуются микроагрегаты Cr_2O_3, из которых должен расти кристалл. Очевидно, что во вто-

ром случае условия образования крупных кристаллов хуже *, напротив стимулируется образование мельчайших дезагрегированных кристаллов.

В-третьих, структура микроагрегатов может оказаться отличной от структуры элементарной ячейки. В этом случае, даже при очень маленьких агрегатах, потребуется перестройка микроагрегатов и т. п.

Сказанное можно, в общем, резюмировать следующим образом. Минимальные проявления генетической анизотропии должны наблюдаться при росте кристаллов из частиц, а) величина которых возможно меньше элементарной ячейки кристалла и структура которых соответствует структуре последней; b) компоненты которых (атомы, молекулы, ионы) характеризуются небольшими значениями потенциальных энергетических барьеров при миграции на поверхности или в первом приближении небольшими энергиями отрыва или возбуждения валентных связей. Во всех случаях образование кристалла из дымов или туманов должно приводить к исключительно ярко выраженной генетической анизотропии. Поэтому, например, и образование кристаллических структур веществ типа $M(OH)_n$ (где M — тяжелый металл), обычно образующих коллоидные системы, должно быть возможно при условии, чтобы вещество кристалла получилось при реакции, идущей на стенке зародыша. И, действительно, как известно, например, при катодном восстановлении хромата аммония (и других катодных процессах) получается кристаллический $Cr(OH)_3$ (и кристаллические гидроокиси других элементов).

3. О некоторых дефектах реальных кристаллов различных *S*-типов

Конечно, дефекты кристалла могут в бо́льшей мере изменяться в зависимости от *G*-типа кристалла: от метода получения, от типа и порядка реакции и т. п. В настоящей статье мы этого вопроса, к сожалению, касаться в должной мере за недостатком места не имеем возможности. Однако мы хотели бы коротко остановиться на вопросе о том, в какой мере *S*-тип влечет за собой склонность к возникновению дефектов.

S I 1. Кристаллы с ионной связью

Связи могут быть рассчитаны по законам электростатики. Ион испытывает равномерную поляризацию и создает поле высокой симметрии. Таким образом при взаимном перемещении ионов

---

* Отметим, что по реакции (1) в нашей лаборатории были получены не только монокристаллы окиси хрома до 11 *мм* в диаметре с кажущимся удельным весом 5,19 (истинный удельный вес 5,23 по рентгенограмме В. И. Касаточкина), но и мелкодисперсный порошок с удельным весом 5,20.

под действием посторонней силы ионы автоматически стремятся образовать конфигурации, обладающие минимумом энергии, причем число ионов, окружающих данный ион, не ограничено величинами числа валентных электронов или определенными углами валентности.

Ионы не образуют внутри кристалла отдельных молекул, так что смещение одного из них не требует преодоления дополнительных внутримолекулярных сил. Благодаря этим свойствам силового поля ионный кристалл довольно пластичен, несмотря на большие значения энергии решетки. Схематически это свойство ионных конфигураций изображено на рис. 6а.

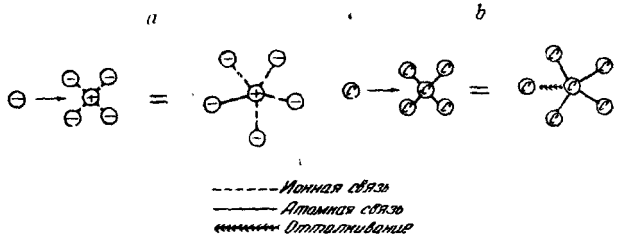

Рис. 6. Различное поведение структур с ионной (*a*) и атомной (*b*) связью при внедрении нового иона (соотв. атома)

Специфический характер ионного силового поля исключает захват ряда примесей, образование химических соединений с кислородом и другими веществами, загрязняющих кристалл или его поверхность. Вследствие значительных величин энергии сольватации полярными и легко поляризуемыми молекулами (H_2O, NH_3 и др.), в присутствии последних должны резко снижаться энергии отрыва ионов от кристалла, облегчаться миграция, повышаться пластичность *.

Стремление электростатического силового поля автоматически создавать энергетически выгоднейшие конфигурации ведет к тому, что явление аллотропии типичных солей выражено слабо, но появляется сейчас же, как только связь образует более атомный характер (сравни KJ и AgJ).

Это обстоятельство и облегченная миграция ионов в присутствии растворителя и т. п. сильно смягчают диапазон колебаний удельных весов (см. выше) кристаллов с ионной связью, вызываемых большими значениями V_i. Впрочем, у фторидов тенденция к колебаниям должна быть больше, чем хлоридов, у безводных солей — больше чем кристаллосольватов; выращивание крупных кристаллов хорошего качества должно происходить легче в случае

* Кстати, следовало бы в дополнение к изучению поведения NaCl в воде (при испытании механических свойств) детально изучить изменение прочности кристаллов разных *S*- и *G*- типов в присутствии различных растворителей или их паров.

кристаллосольватов и затрудняться у безводных солей. Отметим, что кристаллизация последних в присутствии молекул веществ, способных солаватировать ион и, следовательно, помочь его отрыву и миграции, может улучшить свойства кристалла безводной соли. Присутствие растворителей поэтому вообще может и должно резко влиять на генетическую анизотропию кристалла.

S I 2. Кристаллы с атомной связью (локализованные электроны)

Между атомами подобных веществ проявляются силы, не могущие быть рассчитанными по законам электростатики. Атомы склонны распределять связи под определенными углами (углы валентности) и осуществлять строго определенное число связей соответственно квантовой характеристике атомов и условиям, в которых находится система.

Вследствие такого характера связей всякого рода перемещения атомов в том числе при участии посторонней силы как в решетке, так и в поверхностном слое крайне затруднены, т. е. потенциальный барьер очень высок. В отличие от электростатического поля, автоматически размещающего заряды, причем число ионов другого знака вокруг данного иона может увеличиваться без ограничений со стороны валентности элемента (например, доходить до 6 или 8 у „одновалентных“ ионов) – в случае атомной решетки с локализованными электронами, каждый атом может удерживать около себя не больше чем строго определенное число атомов, и внедренный новый атом будет выталкиваться этой системой; пока не разорвется какая-нибудь из существующих в этом месте связей, он не сможет никакой связи осуществить (рис. 6).

К этому надо прибавить, что всякие искажения углов валентности вызывают дополнительные силы отталкивания. Вот почему, если в кристаллах этого типа окажется нарушенной часть связей, свободные атомы приспособятся в других точках с большим трудом, т. е. будет просто иметь место разрыв некоторых связей без немедленного установления новых, ибо для этого нужно разорвать еще какую-то группу связей с целью создания свободных мест.

Весьма специфичен и характер поверхности кристаллов типа *S* I 2 сравнительно с *S* I 1.

Тогда как в ионном кристалле ионы создают ненасыщенное силовое поле, попав в которое ионы противоположного знака легко удерживаются в кристалле типа *S* I 2, атомы поверхности стремятся взаимно насытить свободные валентности (подобно бензольному кольцу). Поэтому даже свободный атом, попадающий на поверхность, должен преодолеть своеобразный энергетический барьер; преодолев же его и попав в потенциальную яму, он с еще большим трудом переберется на новое место, ибо ему придется разорвать и старые связи, и новые.

Эти довольно высокие барьеры препятствуют созданию поверхностных слоев за счет взаимодействия с кислородом воздуха

и даже адсорбции, которая на алмазе или карборунде, вероятно, не велика.

Так как миграция, являющаяся способом самосовершенствования кристалла, затруднена, хорошие кристаллы могут получаться лишь в условиях весьма медленной кристаллизации.

S I 3. Металлы

В металлах энергия связи колеблется в весьма высоких пределах. Однако даже в случаях весьма прочных решеток специфические свойства металлической связи обеспечивают сдвигающимся атомным остатком сравнительно легкое осуществление новой конфигурации, а, следовательно, и значительную пластичность.

В одной из наших работ было показано [70, 71], что температуры плавления простых веществ с атомной решеткой, в том числе металлов, должны соответствовать и соответствуют значениям максимальной валентности этих элементов в их соединениях. Нет сомнения, что прочность межатомных связей у металлов тесно связана с числом валентных электронов, осуществляющих связь. В пределах периода с переходом к элементам с высокими значениями числа w-электронов растет не только температура плавления металла, но и хрупкость; наиболее пластичны элементы с меньшим числом w-электронов (сравни Ta—W—Os—Ir—Pt—Au).

У элементов с бо́льшими значениями w в пределах подгруппы хрупкость также растет с атомным номером (сравни Cr—Mo—W; Fe—Ru—Os) *параллельно росту величины* w. Напротив, у элементов с малым значением w, которое в таких случаях в пределах подгруппы одинаково, наблюдается, как и следовало ожидать, скорее обратный ход хрупкости (сравни Cu, Ag, Au) *.

Наличие свободных электронов на поверхности металлических кристаллов способствует легкому образованию оксидных и других пленок.

В расплавленном состоянии металлы растворяют газы. В соответствии с этим металлы легко образуют хорошие кристаллы даже при сравнительно быстрой кристаллизации при условии исключения посторонних, могущих быть окклюдированными и химически присоединенными, примесей; в случае металлов с большой прочностью связей желательно все же, чтобы выделение атомов происходило *на растущей поверхности, а не в объеме над ней во избежание* получения микроагрегатов. При наличии условий, допускающих окклюзию газов, вследствие большой вязкости металлов, удельные веса кристаллов колеблются в весьма больших пределах.

S II 1-тип. Кристаллы с атомнослоистой решеткой

В этом случае, в общем, применимо сказанное относительно *S* I 2-кристаллов с той поправкой, что характерным для типа *S* II 1 является наличие более слабых связей перпендикулярно

* Вопрос будет подробнее рассмотрен в другом месте.

плоскостям сосредоточения силовых полей (плоскостям спайности); с одной стороны, эта ослабленность некоторых связей может облегчить миграцию атомов, параллельных плоскостям спайности; с другой стороны, и разрыв решетки с помощью внешних воздействий как механических (раскалывание), так и химических (например окисление) также облегчается. Таким образом налицо довольно сложные взаимодействия противоположного направления, влияние коих приходится учитывать в каждом конкретном случае.

Однако в случаях, когда такого рода решетки образовывались по типу *G* III и особенно *G* IV, компоненты и продукты реакции имеют возможность удержаться между слоями. В результате имеет место образование решеток со слоистым распределением загрязнений и значительным колебанием удельных весов и других свойств. Хорошим примером является графит: его удельный вес колеблется по данным Ландольта от 2,10 по 2,32 ($10^0/_0$). Однако после очистки и прессования целая группа сортов графита приобретает удельный вес $2{,}25 \pm 0{,}01$ ($0{,}5^0/_0$).

S III-тип. Кристаллы с атомномолекулярной решеткой

Молекулы ряда веществ (сера, селен и др.) обладают ярко выраженным свойством с повышением температуры многократно диссоциировать на части и, напротив, по мере охлаждения пара собираться в многоатомные микроагрегаты с весьма колеблющимся числом атомов в молекуле. Таким образом силовое поле таких молекул может осуществлять взаимодействие за счет не только побочной, но и главной валентности. Эта исключительная способность молекул к соединению с образованием из мелких молекул все более и более крупных (например, у серы $S^1 \rightarrow S^2 \rightarrow S^4 \rightarrow S^8$ и т. д.), причем элементарная ячейка состоит уже из десятков атомов и является очень сложной, ведет к тому, что при образовании кристалла из пара очень редко соблюдаются оптимальные условия кристаллизации: на поверхность кристалла попадают крупные микроагрегаты разнообразнейших форм, выросшие с исключительной скоростью и, следовательно, не лишенные пустот. Структура элементарной ячейки таких микроагрегатов благодаря резко меняющемуся составу молекул имеет все шансы отличаться от стабильной структуры кристалла, а довольно значительные межмолекулярные силы, определяя собой внушительную структурную инерцию, облегчают образование метастабильных и даже квазистабильных форм. Отсюда понятно, что как раз среди подобных веществ широко распространено явление аллотропии (сера, селен, фосфор, мышьяк, As_2O_3, SO_3 и т. д.); у этих же веществ надо ждать значительных колебаний удельных весов кристаллов одной и той же модификации в зависимости от *G*-типа (реакции образования) кристалла. В самом деле (по Ландольту)

As_2O_3	ромбический	удельный вес	3.85—4,15,
As_2O_3	„	„	3,985—4,250,
Sb_2O_3	правильный	„	5,11—5,30,
Sb_2O_3	ромбический	„	5,56—5,78.

Таким образом колеблется уже первая цифра после запятой.

Сравни также свойства серы, полученной при реакции

$$S_{\text{сероуглерод}} \longrightarrow [S]$$
$$(S) \longrightarrow [S]$$
$$2(H_2S) + (SO_2) \longrightarrow 2(H_2O) + [3S].$$

К этим же веществам близко примыкают важные для техники абразивных процессов Al_2O_3, Fe_2O_3 и т. п.; их удельные веса колеблются почти в таких же пределах.

Интересно, что и вещества, переходные от типичных солей (KCl) к веществам типа *S* III, обнаруживают появление заметных колебаний удельных весов. Если удельный вес для KCl довольно хорошо сходится: (25/4) $d = 1{,}987$; (30/4) $d = 1{,}984$, то AgCl (сплавленный) показывает уже удельные веса 5,517—5,594 (средний 5,56), т. е. сильные колебания во втором знаке.

S IV-тип. Кристаллы с молекулярной решеткой

Межатомные связи насыщены внутри молекул, образующих решетку. В случае диссоциаций возможно не более 1 ступени ($2NO_2 = N_2O_4$). Свободных валентных электронов, легко вступающих во взаимодействие в решетке, нет, так что возникновение слоев инородных атомов, химически связанных с атомами решетки (с образованием оксидных, гидридных и т. п. пленок), не имеет места. Слабость межмолекулярных сил облегчает миграцию молекул и вообще отрыв их от поверхности, а следовательно, исправление некоторых генетических недостатков кристалла особенно в случае молекул шаровой симметрии. Напротив длинные, линейные молекулы (цепные и т. д.) должны быть менее способны к перемещениям; при быстрой кристаллизации весьма возможно беспорядочное их наваливание на растущую поверхность, подобно груде кое-как сброшенных бревен.

В случае значительной длины молекул возможны различные осложнения в зависимости от *G*-типа кристалла. Наличие у цепных молекул групп со значительным дипольным моментом при не слишком быстрой кристаллизации должно способствовать ориентировке молекул и, следовательно, образованию в ряде случаев более правильных кристаллов, чем в случае цепных неполярных молекул *.

Подобным же образом ряд других свойств реальных кристаллов должен резко зависеть от *S*- и *G*-типов последних. Не имея возможности за недостатком места расширить объем рассматриваемого здесь материала, мы вернемся к настоящей теме подробно в специальных статьях.

Еще несколько слов об обращении с кристаллами в отраслях промышленности, заинтересованных в свойствах, присущих именно кристаллическому состоянию.

---

* Впрочем зависимости должны быть значительно более сложными (будет рассмотрено в другом месте).

Кристалл не есть нечто неизменное. Неумелой обработкой можно испортить самый лучший кристалл. Например, подвергая кристаллы твердых соединений операции спекания (в производстве твердых сплавов), можно иногда испортить хороший или (редко) улучшить плохой кристалл, и трудно сохранить его неизменным.

Мы считаем необходимым лишний раз это подчеркнуть, ибо из непонимания этого или из невнимания к этому могут иметь место брак и невоспроизводимость результатов технологического процесса изготовления твердых сплавов.

Наконец, один пример, относящийся к абразивным веществам. Что с измельчением кристаллов заметно меняются их абразивные свойства, известно каждому. Не все, может быть, представляют, в какой мере значительными бывают эти изменения. Разительным примером * является черная окись хрома. Если ее истереть в ступке, трудно поверить, что полученный зеленый, вполне напоминающий пудру мажущий порошок имеет ту же структуру элементарной ячейки, что и только что истертый черный блестящий кристалл, царапавший стекло и кварц. Кстати, подобных метаморфоз следует особенно ожидать у кристаллов, например, гексагональной структуры, т. е. со связями, значительно ослабленными в каком-нибудь определенном направлении, что способствует, как известно, возникновению мажущих свойств. Впрочем, подобные изменения свойств кристаллов в результате различных воздействий в широкой мере присущи кристаллам всех сингоний.

Так или иначе, но целый ряд отраслей промышленности, имеющих дело с кристаллами, не должны забывать о характерных особенностях реальных кристаллов сравнительно с идеальными; задача же науки сейчас — создать теорию реальных кристаллов разных S- и G-типов, а это значит — теорию зависимости недостатков кристалла от характера связей в его решетке, от методов его получения, от его дальнейшей обработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Curie, Z. Kryst., **12**, 651, 1887.
2. G. Wulff, Z. Kryst., **34**, 512, 1901.
3. A. Rietzel, Z. Kryst., **49**, 172, 1911.
4. H. Liebmann, Z. Kryst., **53**, 171, 1914.
5. P. Ehrenfest, Ann. Phys., **48**, 360, 1915.
6. M. Jamada, Physik. Z., **24**, 364, 1923; **25**, 52, 1924.
7. Biemüller Z. Physik, **38**, 573, 1926.
8. Г. В. Вульф, Кристаллы, их образование, вид и строение, М. 33, 1917.
9. Г. В. Вульф, loc. cit., стр. 33.
10. Я. И. Френкель, Электрическая теория твердых тел, 196, 1924.

* Наблюдалось в упомянутой выше работе с препаратами окиси хрома, изучавшимися в нашей лаборатории.

11. H. Born u. O. Stern, см. M. Born, „Atomtheorie des festen Zustandes", Lpz, 1923, S. 743.
12. H. Jamada, loc. cit.
13. W. D. Kusnezow, Z. Physik, **42**, 302, 905, 1927.
14. M. Volmer, Z. physik. Chem., **102**, 267, 1922.
15. См. например, А. В. Шубников, Как растут кристаллы, 160—161, 1935.
16. Г. В. Вульф, loc. cit., стр. 32.
17. K. Jellinek, Lehrb. d. phys. Chem., Bd. II, 561, 1928.
18. H. Born, Atomtheorie des festen Zustandes, Lpz., 1923.
19. V. Goldschmidt, Ber., **60**, 1263, 1927.
20. A. Berthoud, Journ. Chem. Phys., **10**, 624, 1912.
21. G. Friedel, Journ. Chem. Phys., **11**, 478, 1913.
22. G. Masing, Naturwiss., **10**, 899, 1920.
23. Niggli, Z. anorg. Chem., **110**, 55, 1920.
24. J. Valeton, Physik. Z., **21**, 606, 1920; Z. Krist., **60**, 1, 1924.
25. K. Spangenberg, Z. Krist., **59**, 383, 1923.
26. Lenard-Jones и сотрудники, Proc. Roy. Soc., London **A 106**, 441, 463, 709, 1924; **107**, 157, 636, 1925; **109**, 476, 1925; **112**, 214, 230, 1926.
27. Madelung, Physik. Z., **20**, 494, 1919.
27a. Davisson a. Germer, Nature, **119**, 558, 1927; Phys. Rev., **30**, 706, 1927.
27b. Bethe, Naturwiss., **15**, 786, 1927; **16**, 333, 1928.
28. Blemüller, Z. Physik, **38**, 759, 1926.
28a. W. Braunbeck, Naturwiss., **16**, 546, 1928.
29. I. Stranski, Z. physik. Chem., **136**, 259, 1928.
30. F. Zwicky, Physik. Z., **24**, 131, 1923.
31. Lenard-Jones a. Dent, Proc. Roy. Soc. Lond., A **121**, 247, 1928.
32. А. Ф. Иоффе, ЖРФХО, **56**, 489, 1924, Z. Physik, **22**, 286, 1924.
33. H. Volmer u. Estermann, Z. Physik, **7**, 13, 1921.
34. M. Volmer, Physik. Z., **22**, 646, 1921; Z. Physik, **9**, 193, 1922; Z. physik. Chem., **102**, 267, 1922.
35. M. Volmer u. Weber, Z. physik. Chem., **119**, 277, 1926.
36. W. Kossel, Physik Z., **29**, 553, 1928; Naturwiss., **18**, 901, 1930; см. также Falkenhagen, Quantentheorie u. Chemie, Lpz., 1928, 1 Vortrag.
37. I. Stranski, Z. physik. Chem., **136**, **259**, 1928.
38. Brandes, Z. physik Chem., **126**, 196, 1927.
39. Balarew, Koll. Z., **66**, 54, 1934.
40. Stranski u. Totomanow, Naturwiss., **20**, 905, 1932; Z. physik. Chem., A **163**, 399, 1933.
41. Stranski u. Kaischew, Z. physik. Chem., B **26**, 100, 1934.
42. Kaischew u. Stranski, Z. physik. Chem., B **26**, 114, 1934.
43. Н. Фукс, Успехи физич. наук **15**, 496, 1935.
44. А. Шубников, loc. cit., стр. 73—74.
45. В. Д. Кузнецов, Физика твердого тела, Томск 1932, 82 и сл.
46. А. Шубников, loc. cit, стр. 73—74.
47. Bucley u. Cocker, Z. Krist., A **85**. 58, 1933.
48. Royer, C. R., **198**, 185, 585, 949, 1868, 1934.
49 Аверкиев, Z. anorg. Chem., **35**, 335, 1903.
50. Davey, Phys. Rev. (2), **25**, 753, 1925.
51. Cohen u. Ringer, Z. physik. Chem., **47**, 22, 1904.
52. Bridgman, Chem. Centr., **1**, 1, 1922.
53. Rav., Proc. Roy. Soc. Lond., **101**, A 509, 1922; **102**, 640, 1923.
54. G. Finch, Quarell, Roebeck, Nature, **133**, 28, 1934.
55. G. T. Beilby, Phil. Mag, **8**. 258, 1904; ср. В. Д. Кузнецов, loc. cit., стр. 480 и сл.
56. M. Polanyi u. Sachs, Z. physik, **33**, 692, 1925.
57. И. Обреимов и А. Шубников, ЖРФХО, **58**, 817, 1926. Z. Physik, **41**, 907, 1927.
58. E. Schmid u. Vaupel, Z. Physik, **56**, 313, 1929.
59. F. Blanc, Z. Physik, **61**, 727, 1930.

60. F. Blanc u. A. Smekal, Naturwiss., **18**, 206, 1930.
61. A. Smekal, Z. Physik, **55**, 289, 1929.
62. Семенцов и Кузнецов, ЖРФХО, **60**, 446, 1923; **62**, 413, 1930.
63. Г. В. Вульф, loc. cit., стр. 124.
64. В. Д. Кузнецов, loc. cit., стр. 60.
65. Б. Ф. Ормонт, Химия и строение материи, М. 1934, стр. 325 и сл.
66. Stranski, Z. physik. Chem., B **11**, 342, 1931.
67. Stranski u. Kaischew, Z. Krist., **78**, 374, 1931.
68. Le Blanc u. Richter, Z. physik. Chem., **107**, 357, 1923.
69. Kracek a. Posniak, J. Am. Chem. Soc, **53**, 1183, 1931.
70. B. Ormont, Acta Physicochimica URSS, **4**, 409, 427, 1936.
71. Б. Ормонт, Успехи Химии V, 793—833, 1936.
72. Tammann, Nature **20**, 958, 1932.
73. Tammann, Z. anorg. Chem. **218**, 267, 1934.