

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Г. Г. ЛЕММЛЕИН

**К ВОПРОСУ ОБ УСЛОВИЯХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО
ПОЛУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ РАВНОВЕСНОЙ ФОРМЫ**

(Представлено академиком А. В. Шубниковым 26 V 1954)

Вопрос о равновесной форме кристалла в последнее время вновь стал привлекать внимание как теоретиков, так и экспериментаторов. В 1946 г. Р. Каишев ⁽¹⁾ в Софии впервые осуществил на гексаметилентетраамине опыт получения равновесия между кристаллом и его паром. Опытов же получения равновесной формы кристалла, находящегося в «насыщенном» растворе, кроме опытов М. П. Шаскольской, проделанных по предложению А. В. Шубникова ⁽²⁾, нам не известно.

Рассмотрим условия, при которых можно было бы ожидать успешного разрешения задачи экспериментального получения кристаллов равновесной формы. При разработке этих условий мы исходили из тех представлений о равновесной форме кристалла, которые сложились к настоящему времени на основании как теоретических, так и немногих экспериментальных работ ⁽³⁾.

1. Прежде всего равновесная форма кристалла никоим образом не равна форме роста и потому не может быть получена в результате обычных явлений роста. Равновесная форма может быть получена только путем самопроизвольного изменения неравновесной формы роста (или растворения) кристалла, находящегося достаточное время в растворе (паре) при неизменных условиях. Согласно принципу Гиббса — Кюри — Вульфа, равновесная форма должна обладать минимумом свободной поверхностной энергии. П. Кюри предполагал, что кристалл неравновесной формы может самопроизвольно преобразовывать свою форму в равновесную.

Исходя из самого понятия о равновесии между кристаллом и раствором, каждый элемент поверхности равновесного кристалла должен иметь одинаковую растворимость, т. е. одинаковую концентрацию насыщения раствора. С молекулярно-кинетической точки зрения на любой элемент поверхности кристалла равновесной формы садится столько же частиц, сколько и срывается с него за то же время. Следовательно, каждая грань, участвующая в равновесной форме, имеет равную растворимость. Однако это отнюдь, конечно, не значит, что равновесной формой кристалла должна быть какая-либо одна простая форма, что, впрочем, для целого ряда кристаллографических классов просто неосуществимо вследствие отсутствия закрытых простых форм.

Строго говоря, для неравновесного кристалла насыщенного раствора не существует, поскольку для одних граней такого кристалла раствор может оказаться недосыщенным, и они будут растворяться, а для других пересыщенным, и они будут нарастать ⁽⁴⁾. Понятие насыщенного раствора может быть применено только к раствору, окружающему кристалл равновесной формы. В какой мере изменится концентрация раствора при самопроизвольном изменении неравновесной формы в равновесную, судить нам, конечно, трудно, но, повидимому, такое изменение при относительно малом количестве окружающей кристалл жидкости возможно.

Таким образом, общепринятое понятие насыщенного раствора как такого раствора, в котором кристалл не растет и не растворяется, следует заменить понятием о растворе, в котором кристалл в равной мере растворяется и нарастает, не меняя своей формы. Насыщенным назвать раствор, окружающий кристалл неравновесной формы, можно только условно. В этом случае мы слово «насыщенный» будем помещать в кавычки.

2. Существенное значение в скорости протекания самопроизвольного процесса установления равновесия играет концентрация раствора. Поэтому выгодно опыт вести при повышенных температурах и с веществами, имеющими высокую растворимость.

3. Кроме того, время достижения равновесия весьма зависит, конечно, от объема кристалла, и, естественно, малый кристалл достигает равновесия раньше, чем большой, находящийся в таких же условиях. Следовательно, выгодно ставить опыт с малыми, микроскопическими кристаллами.

4. Однако известно, что для достаточно малых микроскопических кристаллов растворимость, т. е. концентрация насыщения, так же как и давление паров, сильно зависит от размеров кристалла. В присутствии более крупного кристалла меньшие кристаллы будут растворяться, а их вещество переоткладываться на более крупный кристалл. Поэтому опыт должен вестись с одиночным кристаллом.

5. Опираясь на микроскопически малым одиночным кристаллом вещества, обладающего большой растворимостью, мы не можем помещать его в произвольно большой объем «насыщенного» раствора. Это очень усложнило бы условия наблюдения за кристаллом, с одной стороны, и, с другой, весьма повысило бы требования к изотермии системы. Объем раствора, окружающий кристалл со всех сторон, должен быть вполне соизмерим с объемом самого кристалла.

6. Наконец, естественно, необходимо, чтобы замкнутость системы кристалл — раствор была обеспечена настолько, чтобы выход из нее того или иного компонента в сколько-нибудь заметных количествах за время протекания опыта был бы невозможен.

Исходя из вышеизложенных условий, для осуществления опыта, в котором можно было бы наблюдать самопроизвольное превращение неравновесной формы кристалла в равновесную, необходимо, чтобы замкнутая система кристалл — раствор имела микроскопические размеры и чтобы кристаллическая фаза была представлена одним индивидуумом. Для опытов нужно выбирать вещества с высокой растворимостью, чтобы процесс установления равновесия формы не слишком затягивался.

Между прочим, своеобразным решением этой задачи, но, так сказать, в обратном виде, было получение еще в 1929 г. равновесных форм «отрицательных кристаллов», т. е. микроскопических замкнутых полостей в кристалле, заполненных «насыщенным» раствором, которые, действительно, самопроизвольно меняли свою форму в полном согласии с принципом минимума свободной поверхности энергии⁽⁵⁾.

Приношу свою искреннюю благодарность акад. А. В. Шубникову за ряд ценных указаний, сделанных во время обсуждения настоящей работы.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступило
26 XI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. Каишев, Годишник на Софийск. унив., физ.-мат. фак., 43, кн. 2 (1946/1947). ² А. В. Шубников, Как растут кристаллы, М.—Л., 1935, стр. 203. ³ Е. С. Федоров, Зап. Горн. инст., 1, 81 (1907); В. К. Семенченко, ЖФХ, 19, 298 (1945); И. Н. Странский, Сборн. Новые исследования по кристаллографии, 1, 18 (1950). ⁴ Е. С. Федоров, Изв. Росс. АН 15, 519 (1901); Д. Д. Савратовкин, Дендритная кристаллизация, М., 1953, стр. 65. ⁵ Г. Г. Леммлейн, Zs. Krist., 71, 237 (1929).