

## МАССОВАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ. I. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ИЗ ПЕРЕСЫЩЕННЫХ РАСТВОРОВ НА МНОГИХ УРОВНЯХ ПРИ БЫСТРОМ ОХЛАЖДЕНИИ<sup>1)</sup>

А. М. КУЗЬМИН

Экспериментальные исследования над явлениями массовой кристаллизации имеют своей целью получение данных для решения как теоретических, так и практических задач. В данной статье автор очень кратко излагает свой экспериментальный материал по одновременной кристаллизации из пересыщенных растворов на многих уровнях, практически решает вопрос о расслоении растворов и делает ряд теоретических выводов, вытекающих из опытов.

Изменение плотности (расслоение) растворов с высотой изучалось П. А. Земятченским (1914). Реальность этого явления он доказывал как путем кристаллизации солей, подвешенных на различных уровнях, так и путем прямого определения плотности раствора на разных уровнях. В справедливости выводов П. А. Земятченского сначала усомнился А. В. Шубников (1918), который расслоение растворов объяснял колебаниями температур, а затем В. И. Михеев (1930) и А. К. Болдырев (1934), которые то же явление объясняли ролью концентрационных потоков, поднимающихся над кристаллами, выпавшими на дно кристаллизатора.

Только что указанная противоречивость в толковании причин расслоения растворов побудила и нас заняться этим чрезвычайно интересным явлением в кристаллизации, для понимания которого был избран следующий путь. Опыты одновременной массовой кристаллизации на многих уровнях из насыщенных при 40—50° растворов и нагретых до 80—100° проводились при быстром охлаждении: кристаллизатор с раствором, охлажденным до 60°, опускался в бак с водой в 20°. В еще горячий раствор опускалась этажерка со стеклянными полочками, число которых в различных экспериментах было равно, 3, 4 и 9 (фиг. 1). Стеклянные полочки размером 9 × 12 см располагались в этажерке на одинаковых друг от друга расстояниях (17 мм в этажерках с 9 полочками и 20 мм — с 3 и 4 полочками). Сверху этажерка покрывалась стеклянной пластиной, которая принимала на себя все выпавшие кристаллы из вышележащего слоя.

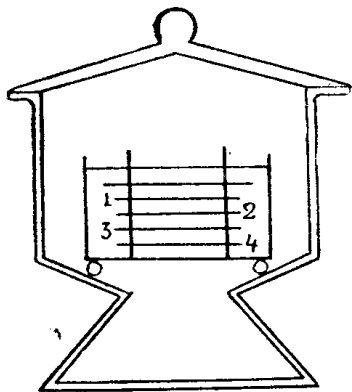
Этажерка из растворов извлекалась в каждом отдельном случае через 5—12—18 и 24 часа с момента погружения кристаллизатора в бак с водой. После воздушного просушивания полочки с выпавшими на них

---

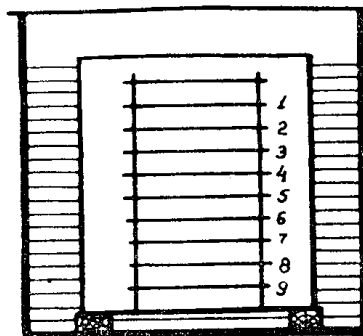
<sup>1)</sup> Доклад, прочитанный на научной конференции по диэлектрикам и полупроводникам 6 февраля 1958 года. в г. Томске.

кристаллами взвешивались, и по разности весов определялось количество выпавших кристаллов на каждой полочке.

Часть опытов из 41 эксперимента кристаллизации в кристаллизаторах с этажерками в три, четыре и девять полочек-горизонтов приведены в нижеследующей таблице.



Фиг. 1а. Схема кристаллизатора для кристаллизации на многих (4 рабочих) уровнях



Фиг. 1б. Схема кристаллизатора для кристаллизации на многих (9 рабочих) уровнях

Из рассмотрения данных опытов можно сделать ряд нижеследующих выводов:

1. Экспериментальные исследования массовой кристаллизации на многих уровнях из перечисленных растворов показали, что общее количество выпавших на полочках этажерки кристаллов в граммах, как правило, увеличивается сверху вниз, о чем бесспорно говорит главная масса выполненных опытов. Эксперименты I, V, X, XVI, XV, XXVII, XXXIX, XI, XIX и XLI подтверждают только что сделанный вывод.

Однако несколько экспериментов показали различные виды отклонения от общего правила. Так, в опыте XX на нижнем (третьем) уровне вместо увеличения общего количества кристаллов бихромата калия по сравнению со вторым уровнем мы видим, наоборот, уменьшение общего веса кристаллов. Далее подобные факты имеют место в немногих других опытах, например, в XII, XIII и XXIII, в которых на нижнем — четвертом горизонте вместо увеличения также имеем уменьшение веса выпавших кристаллов. Такое уменьшение веса против правила следует объяснить тем, что большая масса кристаллов на дне кристаллизатора (например, в опыте XX на полочках выпало кристаллов общим числом 46, 88 г тогда как на дне вокруг этажерки — 65, 22 г), притягивая из раствора пересыщающее его вещество, создает отчасти неустойчивое состояние в области нижнего горизонта этажерки. Это нарушенное равновесие приводит к тому, что кристаллы на полочке нижнего горизонта этажерки частично растворяются. В опыте XXIX, длившемся 48 часов, до 6 уровня включительно идет закономерное повышение веса кристаллов от полочки к полочке, но с 7 уровня общий вес кристаллов на полочках уменьшается с глубиной. Причина этого явления, надо полагать, та же, что и в опытах XX, XII и XXIII.

Кроме только что указанных особенностей массовой кристаллизации, в общей закономерности намечаются закономерности второго порядка. Так, в опыте XXVIII имеем как бы два слоя. С I по 4 горизонт и с 5 по 9, в пределах которых общий вес кристаллов бихромата калия увеличивается сверху вниз и в то же время имеет место общее увеличение веса

кристаллов сверху вниз. В опытах XXX и XXXI мы имеем ту же картину. Общая закономерность увеличения общего веса кристаллов погоризонтно сверху вниз выдерживается и в данном случае. Более сложные отношения имеются в опытах XXXV, где необходимо выделить пять более мелких слоев, которым также присуща закономерность второго порядка.

№№ опытов	I	V	X	XI	XVI	XX	XXII	XXXIII
Длительность опыта в часах	24	24	5	19	24	24	24	24
Горизонт 1	3,40	2,61	5,89	1,62	3,38	5,56	12,0	1,99
" 2	4,27	3,64	6,54	12,25	6,88	20,68	34,8	3,48
" 3	4,95	7,28	8,43	17,47	16,15	20,64	36,45	8,83

№№ опытов	XII	XIII	XV	XVIII	XXIII	XXVII	XXXIX	XL
Длительность опыта в часах	19	24	24	48	24	24	5	18
Горизонт 1	9,50	5,77	3,47	1,19	9,61	3,39	0,805	12,05
" 2	6,86	9,84	6,01	7,61	18,80	4,00	5,895	12,90
" 3	9,41	10,27	11,51	7,05	22,15	5,06	6,540	18,53
" 4	8,21	9,72	18,12	7,51	20,85	8,01	8,430	20,20

№№ опытов	XIX	XXVIII	XXIX	XXX	XXXI	XXXV	XLI
Длительность опыта в часах	24	24	48	24	24	24	12
Горизонт 1		1,95	4,92	1,95	1,21	3,35	6,80
" 2	6,62	9,74	6,30	2,37	14,42	34,12	15,12
" 3	15,88	10,27	7,75	1,59	11,44	27,00	17,40
" 4	16,32	10,81	7,60	2,15	12,72	23,37	22,05
" 5	17,41	8,76	9,62	4,66	13,41	34,50	24,37
" 6	17,71	9,06	13,55	8,48	13,50	43,92	29,39
" 7	18,28	9,24	13,22	18,39	16,93	37,62	35,08
" 8	18,83	10,75	11,25	24,05	17,53	34,30	42,23
" 9	22,66	17,17	9,72	27,99	17,56	35,34	49,44

В опытах I, V, X—XII, XV—XVII, XXVII и XXXIX кристаллизовался бихромат калия, XX и XXIII—алюминиевые квасцы; XXII, XXX, XL и XLI—хромовые квасцы; XXXIII—медный купорос.

2. Таким образом, приведенный экспериментальный материал по массовой кристаллизации на многих уровнях дает твердое основание утверждать, что плотность раствора, находящегося в поле земного тяготения, еще до начала кристаллизации успевает устояться и увеличивается сверху вниз. Поэтому эксперименты П. А. Земятченского и его выводы о расслоении растворов, сделанные с учетом силы тяжести, находятся в полном соответствии с нашими данными. Общее расслаивание растворов свойственно обязательно для растворов любых концентраций и не зависит от их состава и природы.

Этот вывод подтверждается тем, что растворы и расплавы, представленные самим себе, как образования, находящиеся в поле земного

тяготения, подчиняются закону тяжести и частному его выражению — гипсометрическому закону Галлея-Лапласа, который может быть выражен формулой:

$$h = \frac{RT \ln \frac{p_0}{p_h}}{Mg} \text{ или } h = \frac{RT \ln \frac{C_0}{C_h}}{Mg} = \frac{RT \ln \frac{n_0}{n_h}}{Mg}$$

Этот закон позволяет связать величину давления, где  $p_0$  — давление на заданном уровне,  $p_h$  — давление на высоте  $h$  над заданным уровнем,  $M$  — молекулярный вес вещества,  $T$  — абсолютную температуру,  $R$  — универсальную газовую постоянную и концентрацию  $C_0$  и  $C_h$  с числом частиц  $n_0$  и  $n_h$  вещества в единице объема на соответствующих уровнях.

Справедливость того, что плотность раствора уменьшается с высотой наглядным образом была также доказана физиком Перреном на примере распределения суспензий гуммигута, а в первой половине XIX века Гуи и Шапероном.

Из только что сказанного, естественно, следует, что плотность раствора закономерно убывает снизу вверх и подчиняется гипсометрическому закону, а закономерное убывание снизу вверх количества выпавших кристаллов того или другого вещества в наших экспериментах и экспериментах П. А. Земляченского есть следствие закономерности распределения вещества в установившемся растворе.

3. Процесс кристаллизации в наших экспериментах протекал в сравнительно короткое время и длился не более 24 часов. В течение этого времени вследствие быстрого охлаждения сначала конвекционные движения, а затем с появлением кристаллов движение концентрационных потоков были не в состоянии устранить в растворе закономерного распределения растворенного вещества и его закономерного выпадения на уровнях во время кристаллизации. Поэтому нет никаких оснований, как это делал А. К. Болдырев, приписывать концентрационным струям главного фактора расслоения растворов.

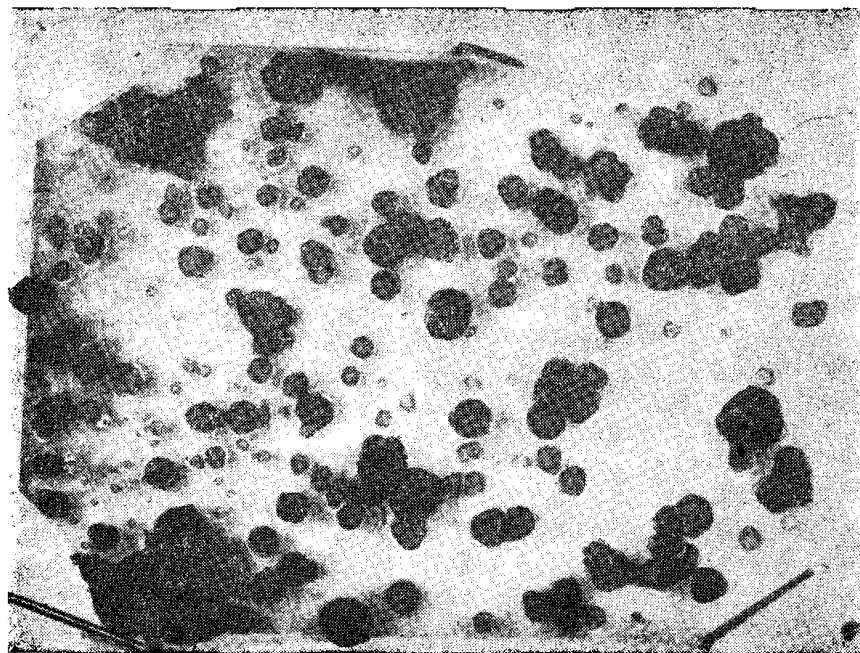
4. Изучение кристаллизации на различных уровнях на самых первых этапах образования видимых зародышей показывает, что в пространстве между стеклянными пластинками выпадают, например, очень мелкие и удлиненные кристаллики  $K_2Cr_2O_7$ . Они образуются в некоторой точке раствора между полочками, как кристаллы-зародыши, которые сначала некоторое время удерживаются во взвешенном состоянии силами сцепления, возникающими между кристаллом и раствором. Кристаллы-зародыши увеличиваются в своих размерах и, достигнув определенной величины, как бы проектируясь, падают на поверхность полочки этажерки. В местах падения кристалликов можно наблюдать возникновение небольших по размерам кучечных скоплений беспорядочно нагроможденных друг на друга мелких (иногда числом до 20) кристалликов. Нагромождение кристалликов в кучки говорит о том, что в каждой точке раствора, как в узле, возникают последовательно один за другим кристаллы-зародыши, каждый из которых удерживается в точке своего рождения некоторое длительное время. Беспорядочное распределение кучек на поверхности пластинки говорит о том, что подобные узлы зародышей кристаллов также возникают беспорядочно. Проведенные экспериментальные исследования кристаллизации на многих уровнях говорят о том, что число таких узлов кристаллизации численно возрастает вместе с возрастанием плотности растворов в том же направлении.

5. Подобное явление микронеоднородности в пересыщенных растворах является причиной образования узлов с наибольшей концентрацией

вещества, которые являются местом возникновения зародышей кристаллов. Флуктуационные узлы кристаллизации удерживаются некоторое время в массе раствора и здесь вслед за одним возникают последовательно второй, третий, четвертый и т. д. зародыши кристаллов, которые, преодолев сцепления с жидкостью, падают вниз один за другим.

6. Вслед за первой стадией кристаллизации в нагроможденных кучечных образованиях кристалликов-зародышей наступает перекристаллизация кучечных скоплений. Эта перекристаллизация приводит к образованию на месте кучи одного — двух относительно больших кристаллов. Изучение подобных монокристаллов показывает, что они представляют собой наглядный пример, по М. В. Ерофееву, кристаллов-агрегатов, или кристаллов сгущивания.

На фигурах 2а и 2б, представляющих собой фотографии выпавших на верхнем и нижнем уровнях этажерки кристаллов хромовых квасцов в опыте XL, хорошо видно, что подобные крупные и мелкие кристаллы распределяются на поверхности пластинок беспорядочно. Характер распределения кристаллов на одном уровне не повторяет характера распре-



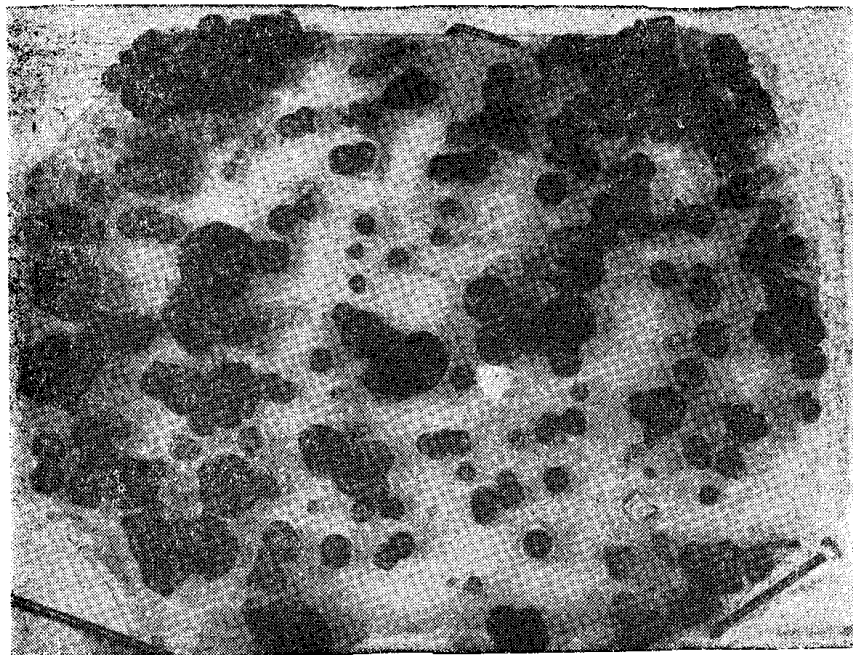
Фиг. 2а. Пример распределения кристаллов хромовых квасцов в опыте XL на первом (верхнем) уровне

деления кристаллов на соседнем. Из рассматриваемых фигур отчетливо видно, что размеры кристаллов на различных уровнях в общем увеличиваются сверху вниз. Сравнения фигур распределения кристаллов на одних и тех же пластинках в различных экспериментах показывают, что получаемые формы распределения и сгущивания кристаллов на пластинках этажерки неповторяемы.

7. С момента образования на полочках этажерки относительно крупных кристаллов последние растут за счет вещества раствора. Одновременно с процессом перерождения кучечных скоплений очень мелких кристаллов в относительно крупные и их ростом продолжается процесс возникновения новых зародышей кристаллов в пространстве между полочками и время от времени падение их из взвешенного состояния на по-

верхность полочек; вновь возникшие зародыши растут и укрупняются в своих размерах.

8. Наконец, изучение распределения кристаллов на поверхности пластинок приводит к тому, что отдельные кристаллы, находясь в наиболее благоприятных условиях роста, становятся относительно крупными и окружаются часто неоднозначно ориентированными и относительно мелкими кристаллами.



Фиг. 26. Пример распределения кристаллов хромовых квасцов в опыте XL на третьем (нижнем) уровне.

Итак, приведенный выше фактический материал позволил сделать ряд чрезвычайно важных выводов, которые теоретически ожидалось на основании всех наших знаний о растворах и процессах кристаллизации и хорошо подтвердились опытами.

Дифференциация растворов по плотности является для них обязательным свойством и подчиняется закону земного тяготения и молекулярным (броуновским) движениям, иначе растворенные частицы «упали» бы на дно кристаллизатора. Вместе с тем эксперименты позволили выявить в деталях и некоторые стороны течения кристаллизации как массовой кристаллизации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Болдырев А. К. Кристаллография. М. — Л., 1934.
2. Ерофеев М. В. Кристаллографические и кристаллооптические исследования турмалинов. СПб, 1870.
3. Землятченский П. А. Этюды по кристаллогенезу. IV. Расплаивание пересыщенных растворов. — Зап. Академии наук. VIII серия, физ.-мат. отд. Т. XXXIII, № 5, 1914.
4. Михеев В. И. Причины распаивания пересыщенных растворов. Зап. Минер. Общ. часть 59, 1930.
5. Шубников А. В. Влияние колебаний температуры на кристаллы. Журн. Р. Ф.-Х. Общ. Т. Физич. отд. Вып. 1—3, 1918.