

С. Н. Бочаров

КИНЕТИЧЕСКИЕ АНОМАЛИИ РОСТА КРИСТАЛЛОВ КАК ИНДИКАТОРЫ СТРУКТУРНЫХ ПЕРЕСТРОЕК РАСТВОРА¹

Морфология кристаллов – одна из важнейших характеристик минералов. Особенности формы используются для реконструкции условий образования, однако при этом в основу анализа обычно закладываются предположения об ее относительно простых зависимостях от условий. Примером могут служить генетические построения для флюорита, циркона, кварца, касситерита и др. [1–4]. При экспериментальных исследованиях зависимость скорости роста граней кристаллов от температуры и пересыщения аппроксимируют также довольно простыми уравнениями (степенными, экспоненциальными) [5]. Восстановление условий кристаллизации по особенностям формы обычно связано со значительными трудностями [6–8], но оно многократно усложняется кинетическими аномалиями [9], которые являются универсальным кристаллогенетическим свойством вещества в широком диапазоне условий.

Аномалии представляют собой резкие осцилляции скорости роста, расположенные в узких температурных интервалах, и проявляются у всех случайно выбранных водорастворимых веществ, для которых проводились детальные кинетические исследования: NaClO_3 , KClO_3 [10], KH_2PO_4 [11], KNO_3 , NaNO_2 , NaNO_3 , NaClO_4 , $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [12], KCl [13], $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [14]. У большинства веществ комплексы острых максимумов скорости роста лежат в интервалах температур 5–15 и 30–45° С; у некоторых веществ между ними наблюдается пологий максимум. У хлорида калия аномальные области растянуты в сторону повышенных температур. Кинетические аномалии проявляются также в изменении ограничения кристаллов как в низкотемпературной области [9], так и при синтезе в гидротермальных и сухих высокотемпературных условиях, например в морфологии флюорита [7]. Их связывают со структурными перестройками среды кристаллизации, которые известны в широком диапазоне параметров и иногда рассматриваются как своеобразное проявление полиморфизма в жидком состоянии [15].

Об аномалиях в низкотемпературных водосолевых системах обычно судят по немонотонному изменению скорости роста при изменении температуры с достаточно малым шагом (0,1–0,2° С). Этот путь трудоемкий и предоставляет ограниченные возможности интерпретации. Целью проводимых нами исследований является поиск новых подходов к изучению кинетических аномалий роста кристаллов в растворах и их связи со структурными перестройками среды кристаллизации. Ранее была опробована методика выявления аномалий по изменению морфологии кристаллов NaClO_3 с изменением температуры [9]. В этой статье приводятся данные о кинетических аномалиях электрохимического восстановления металла (Cu) и их корреляции с аномалиями кристаллизации соли ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Такое исследование предпринято впервые. Гипотеза о проявлении аномалий в электрохимическом процессе и сама идея эксперимента были предложены ранее [9, 16]. Одновременно решается задача расширения ассортимента веществ, охарактеризованных аномалиями, в частности солей с тяжелыми катионами (до настоящего времени были опубликованы данные только для $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [14]) и металлов (впервые публикуемые данные).

Методика исследования. Зависимости скорости роста кристаллов (v) от температуры при контролируемых условиях определялись двумя независимыми методами – кристаллизацией соли в ее водном растворе при снижении температуры (медный купорос, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) и электрохимическим восстановлением металла в растворах при

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 01-05-64912-а, 04-05-64416-а), INTAS и Администрации С.-Петербурга.

© С. Н. Бочаров, 2004

фиксированном перенапряжении (Cu в водных растворах CuSO_4). Ранее детальные электрохимические исследования зависимости силы тока (I) от температуры не проводились. Полученные данные впервые показали существование кинетических аномалий при электрокристаллизации металла и их соответствие аномалиям скорости роста соли.

Кристаллизация $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ осуществлялась по традиционной микрокристаллизационной методике [17] с использованием реактива медного купороса «ч.д.а.» и дистиллированной воды. Кристалл помещался в раствор с предварительно определявшейся температурой насыщения, относительно которой задавалось нужное переохлаждение, затем периодически, через постоянный интервал времени, фиксировалось расстояние, на которое переместилась грань. Для каждой точки проводились три измерения в статических условиях, при свободной конвекции раствора, т. е. в смешанном режиме. По их результатам строились зависимости скорости роста от температуры насыщения при постоянном переохлаждении. Было поставлено 8 серий экспериментов в области температур 44–54° С, где по косвенным данным ожидалось проявление кинетических аномалий, при переохлаждениях 1,5; 2,0; 2,5 и 3,0° С. В этих условиях скорость роста грани достаточно велика для проведения измерений, а запаразитивания раствора не происходит. Измерялись скорости роста граней $\{100\}$ и $\{111\}$ (морфологическая установка по Винчеллу [18]). Грань (100) принадлежит к вертикальному поясу граней, которые трудно различаются из-за близкой ориентировки. Поэтому ее скорости роста носят оценочный характер и использовались в первую очередь для подтверждения аномалий у грани $\{111\}$.

Зависимость скорости электрохимического восстановления металлов в растворах от температуры ранее детально не изучалась, и указаний на стандартную методику в литературе нет. В работе была применена трехэлектродная схема электрохимической ячейки. Рабочий электрод (катод), на котором идет восстановление, представлял собой поликристаллическую проволоку диаметром 0,5 мм, которая отжигалась для снятия напряжений. После отжига диаметр слагающих ее кристаллов составлял 0,001–0,01 мм. Электродом сравнения также служила медная проволока (неотожженная). В качестве вспомогательного электрода (анода) использовалась медная неотожженная проволока (размер ее поверхности многократно превышал размер поверхности катода) или угольный стержень для спектрального анализа (диаметр 5 мм). Были опробованы различные конфигурации электрохимической ячейки. Изменялась сила тока при заданном перенапряжении в термостатированной системе. Температура системы повышалась или понижалась с шагом 0,2–1° С в некотором температурном диапазоне. Выдержка в каждой температурной точке составляла 10–20 мин. Диапазон параметров: температуры – 30–60° С (термостатирование с точностью $\pm 0,05^\circ \text{C}$), перенапряжения – 5–70 мВ (источник питания – потенциостат П-5827М; стабилизация с точностью $\pm 0,5$ мВ), концентрации медного купороса – 2,5–25 г на 100 г H_2O . Опыты проводились в режиме свободной конвекции или перемешивания раствора. Для надежного предотвращения образования куприта в некоторых случаях в раствор медного купороса добавлялось небольшое количество серной кислоты (0,1–0,4 мл на 100 мл раствора).

Экспериментальные данные. Электрохимическое восстановление меди. Для отработки методики и получения кинетических данных было проведено 42 серии экспериментов. Каждая серия состояла из 5–40 измерений силы тока с шагом по температуре 0,2–1° С. В 23 сериях был зарегистрирован рост меди на рабочем электроде без образования дендритных форм и осаждения посторонних фаз. В 8 опытах из этих 23 немонотонное изменение скорости восстановления с температурой отчетливо проявилось в сходных температурных интервалах, и их данные были отобраны для сопоставления.

Поверхность рабочего электрода в отобранных для рассмотрения опытах существенно менялась. На ней либо вырастали небольшие кристаллы меди диаметром до 0,1 мм, либо она полностью покрывалась наростами натечной формы (в присутствии серной кислоты). Кинетические данные для 8 опытов приведены на рис. 1 в виде кривых, отвечающих различным сериям опытов. Экспериментальные значения силы тока колеблются в интервале 300–1600 мкА (погрешность определения силы тока в каждой точке не превышает 5%), в том числе для одной и той же температуры в разных сериях опытов. Поэтому для сравнения получающихся зависимостей они были нормированы к 1000. Совмещение проводилось путем сдвига кривых по температуре в интервале приблизительно 0,8° С таким образом, чтобы сходные по относительной интенсивности и температурной локализации экстремумы совпали.

Как видно на рис. 1, сила тока носит сильно немонотонный характер. На кривых можно выделить максимумы разной выраженности: первый расположен в области 49,6–50,2° С, второй – в области 50,4–51,0° С. Максимумы разделяются минимумами, которые также имеют различную выраженность; можно выделить три явных минимума в областях 49,2–49,6; 49,9–50,6 и 51,0–51,7° С. На 15 других кривых аномалии также проявились, но их однозначное сопоставление с данными рис. 1 оказалось затруднительным.

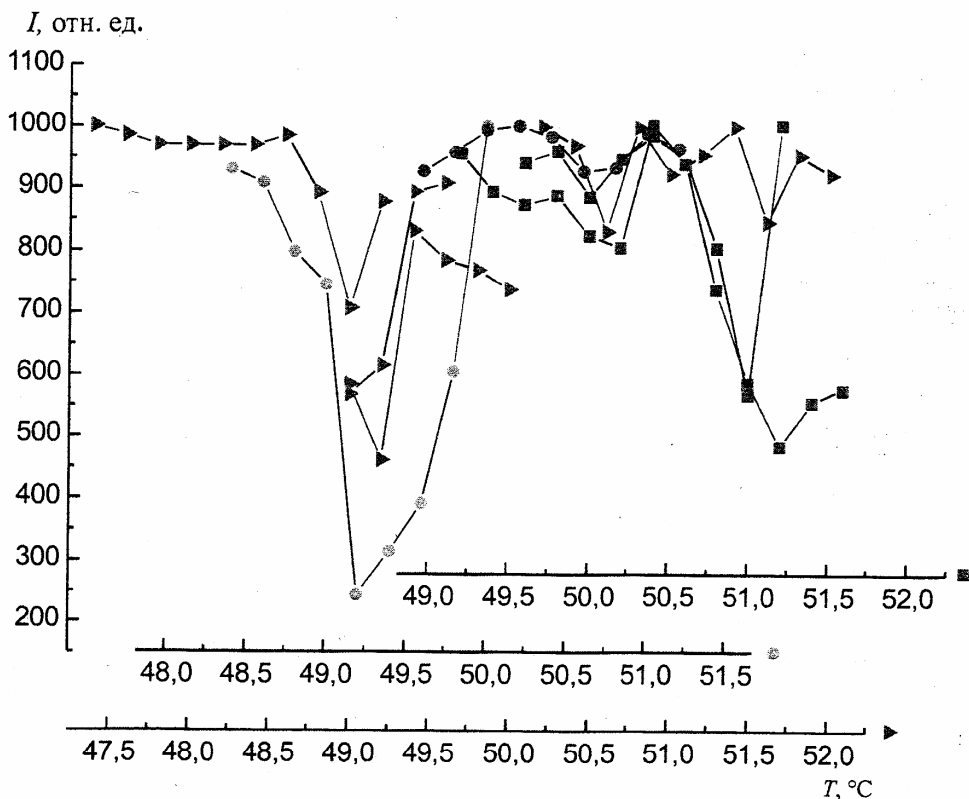


Рис. 1. Зависимости силы тока, характеризующей скорость восстановления меди, от температуры.

Для областей, не включенных в рассмотрение, количество кривых пока недостаточно для полноценного сравнения. В более низкотемпературной области выделяются два максимума в областях 40–41 и 45–48,6° С, разделенных широким, пологим минимумом. В области 30–40° С наблюдается достаточно монотонное поведение силы тока с колебаниями в пределах 1–2% и общей тенденцией к понижению. Область 52–60° С характеризуется монотонно возрастающей кривой. Увеличение количества кривых, расположенных в этих областях, позволит более четко обрисовать присутствующие здесь структуры.

Рост кристаллов медного купороса. На рис. 2 приведены зависимости скорости роста граней $\{1\ 1\ \bar{1}\}$ и $\{1\ 0\ 0\}$. Несмотря на сравнительно невысокую плотность точек, можно отчетливо установить аномальные экстремумы и отметить некоторые их особенности.

На кривых можно выделить два максимума скоростей роста (области примерно 48 и 50–52° С), разделенных резким минимумом в диапазоне 49–50° С (положение на температурной шкале несколько отличается у кривых, построенных для разных переохлаждений). У грани $\{1\ 1\ \bar{1}\}$ наблюдается смещение экстремумов с переохлаждением в высокотемпературную область. При переохлаждениях 1,5 и 3,0° С минимум расположен соответственно при температуре, равной 48,8 и 50° С, низкотемпературный максимум смещения не обнаружен, а высокотемпературный растянут в областях 50–51 и 51,2–52,2° С. При остальных переохлаждениях экстремумы занимают промежуточные положения. У грани $\{1\ 0\ 0\}$ кривые имеют сходный профиль, но характеризуются значительным разбросом экспериментальных точек. Максимумы наблюдаются в областях 47,9–49,1 и около 52,4° С, а мини-

мум – 48,8–51° С. Смещение с переохлаждением заметно у низкотемпературного максимума (при переохлаждениях 1,5 и 3,0° С он находится соответственно при 47,5 и 49,0° С). Для обеих граней, как и следовало ожидать, скорость роста возрастает с переохлаждением, но в некоторых точках наблюдается обратное соотношение.

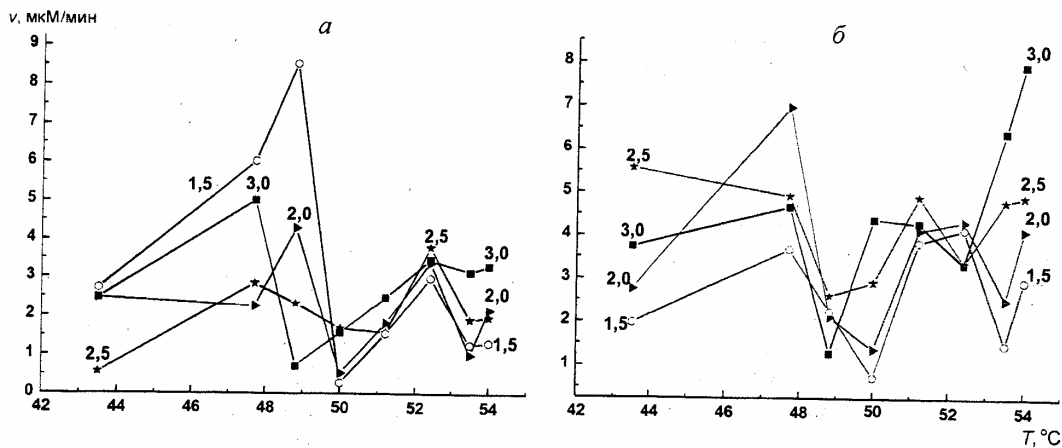


Рис. 2. Политермы скоростей роста граней $\{1 0 0\}$ (а) и $\{1 1 \bar{1}\}$ (б) медного купороса. Цифры у кривых – переохлаждение ($^{\circ}\text{C}$).

Обсуждение результатов. Экстремумы кинетических аномалий у медного купороса и меди (рис. 1 и 2) различаются между собой, что затрудняет их сопоставление. Так, аномалии медного купороса более растянуты по температуре, чем меди, кроме этого, их интенсивности совпадают не абсолютно.

Однако наиболее важно, что обнаруживается сходство аномалий для двух кристаллогенетических процессов, протекающих в одном и том же водном растворе CuSO_4 , но существенно различающихся своей природой. Кривые электрохимического восстановления Cu и роста кристаллов $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ имеют сходную форму, а экстремумы локализируются в одинаковых температурных интервалах. Такое соответствие является дополнительным подтверждением существования аномалий и, самое главное, несомненным свидетельством их связи со структурными перестройками раствора. Идея эксперимента [9, 16] основывалась на том, что механизмы переноса вещества из раствора в кристалл при обычном росте и электрокристаллизации лимитируются идентичными стадиями – диффузионной и адсорбционной. Поэтому они в равной мере зависят от структурных перестроек в растворе, и кинетические аномалии кристаллизации, определяемые перестройками, должны быть сходными в обоих случаях. Экспериментальное подтверждение этого прогноза обосновывает рассматриваемую модель природы аномалий.

Зависимость природы аномалий от структурных перестроек была предложена в первых работах, где были описаны аномалии [10, 12, 13, 19]. Однако был оставлен открытым вопрос о локализации генерирующих их перестроек – в объеме раствора или в адсорбционном слое на гранях кристалла [20]. В пользу объемных перестроек свидетельствует совпадение температур кинетических аномалий роста кристаллов и аномальных особенностей свойств растворов: парциальной молярной теплоты растворения и парциального мольного объема и вязкости [13], растворимости и pH растворов [21]. Сходство обсуждаемых кинетических аномалий электрокристаллизации и роста соли в водном растворе также может быть вызва-

но перестройками в объеме раствора, что обосновывается их сходством при заведомом различии адсорбционных слоев на кристаллах металла и соли.

Наложение электрохимических кривых, полученных в разных сериях опытов, оказалось возможным при сдвиге кривых друг относительно друга по температуре в пределах $\pm 0,4^\circ \text{C}$. Пока можно считать, что этот разброс обусловлен случайными ошибками (неконтролируемыми вариациями расстояний между электродами или геометрии поверхности рабочего электрода, старением или загрязнением раствора и т.д.).

Однако невоспроизводимость данных проявляется и в некоторых других аспектах, которые могут свидетельствовать о ее связи с особенностями природы электрохимического процесса. Так, крупные максимумы могут уширяться, нивелируя соседние экстремумы (например, в некоторых сериях опытов максимум, расположенный в районе 50°C , занимает область до 4°C). Кривые могут различаться абсолютными значениями (иногда на порядок и более); использованное нормирование удовлетворяет задачам данного этапа работы. Зафиксирована невоспроизводимость типа гистерезиса, выраженная во взаимном смещении (до 1°C) точек одних и тех же кривых, полученных при снижении и подъеме температуры.

В заключение отметим, что выявленные резкие парные аномалии медного купороса входят в малоисследованной высокотемпературной области, где аномальная кинетика была описана только у хлорида калия, которая представлена единственным очень пологим максимумом. Обнаруженное у медного купороса смещение аномалий с переохлаждением не укладывается в предлагавшуюся ранее закономерность [20], связывающую характер смещения с формой кривой растворимости, поэтому вопрос о природе температурного смещения экстремумов следует считать открытым. Большие скорости роста грани $\{111\}$ при низких переохлаждениях, чем при высоких в аномальной области (например, при $47,8$ или $54,2^\circ \text{C}$, см. рис. 2), могут быть связаны как со смещением кривых, так и с погрешностями задания температуры, которые сильно влияют на скорость роста при измерениях на крутом крыле аномалии.

Таким образом, приведенные выше результаты показали принципиальную возможность изучения кинетических аномалий электрохимическим методом. Объективный характер таких данных подтверждается их корреляцией с кинетическими кривыми для медного купороса. Согласованность кинетических аномалий, полученных двумя независимыми методами, подтверждает идею о структурных перестройках раствора как источниках аномалий. В целом открываются новые методические возможности для анализа механизма роста кристаллов. При этом медь является крайним членом ряда изоморфных рядов, что позволяет планировать исследование роста кристаллов как фиксированного, так и смешанного состава.

Автор благодарит за руководство работой и помощь в написании статьи А. Э. Гликина, также автор очень признателен В. А. Комарову и Ю. Т. Ильину за помощь и консультации при отработке электрохимической методики.

Summary

Bocharov S. N. Kinetic anomalies of crystal growth as an evidence of structure transformation in solution.

The dependence of solution transformations on kinetic anomalies in crystal growth was investigated by means of two techniques: electrochemical reduction of copper and micro-crystallization of copper vitriol from copper sulfate solutions. In the range of $42-54^\circ \text{C}$ coordinated temperature anomalies of the copper reduction rate and copper vitriol crystal growth rate were obtained according to the recent theoretical analysis of the processes. The data obtained for provide new promising method to study crystal growth mechanism investigations.

Литература

1. Евзикова Н. З. Понсковая кристалломорфология. М., 1984. 2. Попов В. А., Попова В. И. Парагенезисы форм кристаллов минералов. Миасс, 1996. 3. Pупin J. P., Turco G. Une typologie originale du zircon accessoire // Bull. Soc.

Fr. Minéral. Cristallogr. 1972. T. 95. 4. *Kostov I., Kostov R. I.* Crystal habit of minerals // Ed. by Marin Drinov. Sofia, 1999. 5. *Трейбус Е. Б.* Кинетика роста и растворения кристаллов. Л., 1979. 6. *Гликин А. Э., Глазов А. И.* Проблема генетической интерпретации формы кристаллов // Зап. Всесоюз. минер. об-ва. 1979. Вып. 5. 7. *Кирьянова Е. В., Гликин А. Э.* Закономерности кристалломорфологии синтетического флюорита // Зап. Всесоюз. минер. об-ва. 1986. Вып. 2. 8. *Гликин А. Э.* Полиминерально-метасоматический кристаллогенез. СПб., 2004. 9. *Гликин А. Э., Бочаров С. Н., Кирьянова Е. В., Сипягин В. В.* Аномалии скорости роста и ограничение кристаллов хлората натрия // Зап. Всероссийск. минер. об-ва. 2003. Вып. 2. 10. *Сипягин В. В.* Некоторые аномалии скоростей роста граней NaClO_3 и KClO_3 в зависимости от температуры при постоянном пересыщении // Кристаллография. 1967. № 4. 11. *Kibalczyk W., Kolasinski W.* Badanie liniowej predkosci wzrostu krystalow KDP // Zesk. nauk. Plodz. 1977. N 271. 12. *Сипягин В. В., Чернов А. А.* Аномалии температурной зависимости скоростей роста граней кристаллов KNO_3 , NaNO_2 , NaNO_3 , NaClO_4 и сегнетовой соли из водных растворов // Кристаллография. 1972. № 5. 13. *Пунин Ю. О., Петров Т. Г.* Аномалии скоростей роста кристаллов хлорида калия из водных растворов // Рост кристаллов. М., 1972. Т. 9. 14. *Франке В. Д.* Температурные аномалии скоростей роста кристаллов $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в растворах с соляной кислотой // Вопросы генетической и структурной кристаллографии: Труды Ленингр. об-ва естествоиспытателей. 1986. Т. 79, вып. 2. 15. *Овчинников Л. Н., Масалович А. М.* Полиморфизм воды и его роль в гидротермальном минералообразовании // Зап. Всесоюз. минер. об-ва. 1977. № 2. 16. *Гликин А. Э., Кирьянова Е. В., Синай М. Ю., Сипягин В. В.* К проблеме морфогенезиса кристаллов в растворах // Физика кристаллизации / Под ред. М. В. Ковальчука. М., 2002. 17. *Петров Т. Г., Трейбус Е. Б., Пунин Ю. О., Касаткин А. П.* Выращивание кристаллов из растворов. Л., 1983. 18. *Винчелл А. Н., Винчелл Г.* Оптические свойства искусственных минералов / Пер. с англ.; Под ред. В. В. Лапина. М., 1967. 19. *Чернов А. А., Сипягин В. В.* Упорядоченность пленок раствора на кристаллических поверхностях и рост кристаллов // Активная поверхность твердых тел. М., 1976. 20. *Гликин А. Э., Сипягин В. В., Пунин Ю. О.* О влиянии пересыщения на поведение аномалий скоростей роста кристаллов // Кристаллография и кристаллохимия / Под ред. В. А. Франк-Каменецкого. Л., 1982. Вып. 4. 21. *Kiryaynova E. V.* New effects of crystal-solution phase equilibria in a model system $\text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ // J. Cryst. Growth. 2003. Vol. 253, N 1-4.

Статья поступила в редакцию 6 апреля 2004 г.