

К ПРОБЛЕМЕ ЗАРОЖДЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ

В. Я. Альтберг, Ленинград

Явления изменения агрегатных состояний широко распространены в природе (образование тумана, облаков, снега, льда, испарение воды, выпадение солей в соленых озерах и т. п.). Поэтому изучение условий превращения одной фазы в другую, в частности жидкой фазы в твердую, представляет большой интерес.

Первые исследователи ставили процесс кристаллизации в зависимость лишь от изменения температурных условий. Однако в настоящее время стало известно, что последние являются необходимыми, но еще недостаточными условиями. Широко известно явление переохлаждения, достигающее для иных расплавов до 100° и более. Такой переохлажденный расплав легче всего получить, если его охлаждать, предохраняв от попадания пыли из воздуха и от сильных толчков (Оствальд).

Переохлажденное состояние может быть тем или иным способом нарушено, что указывает на известную его неустойчивость, тем более, что такое нарушение может произойти иногда самопроизвольно. Нарушение переохлажденного состояния стоит в тесной и неразрывной связи с началом кристаллизации.

Возникновение кристаллизации с давних пор ставили в связь с действием твердого тела того же или инородного вещества. Оствальд пытался дать этому действию объяснение с кинетической точки зрения. Он отмечает ускоряющее действие на кристаллизацию примеси следов твердой фазы, а также и роль движения жидкости, ее перемешивания. По Оствальду переохлажденная жидкость в соприкосновении с частью твердой фазы ее не может оставаться в равновесии, так как она сама также затвердевает.

Четверть века спустя, Тамман в основу этого действия клал явление резонанса, индукции и действие прививки (Impfwirkung).

Подробнее вопросом кристаллизации занялись впоследствии как с экспериментальной, так и с теоретической сторон, в самой тесной связи с изучением свойств и особенностей ядер как неизбежных и единственных возбудителей кристаллизации, ее зародышей.

Мысль Оствальда, что «кусочек твердой фазы в переохлажденном расплаве осаждаст на себе из окружающей среды твердое вещество», претворяется в работе Меллера в положение, что «впереди растущего кристалла всегда имеются кристаллические зародыши, способствующие кристаллизации».

У Таммана и Бюхнера соответственное положение формулируется так: «в разжиженных растворах на границе кристаллизации наблюдается более высокая концентрация молекул, образующих лед, чем в чистой воде». Из того факта, что ядра могут быть удалены из жидкости центрифугированием, Бильман и Клинт¹ заключают, что ядра обладают плотностью, значительно отличающейся от плотности жидкости. Следовательно, образование ядер обязано частицам пыли. Действие последних проявляется в определенной ориентации адсорбированных молекул. Каждой степени переохлаждения соответствует размер пылинки, достаточный для того, чтобы вызвать немедленную кристаллизацию

О решающей роли пылинки говорят на основании своих исследований также и Мейер и Пфафф². Пылинки являются стимуляторами кристаллизации и причиной нарушения переохлаждения. Подобные же идеи они высказывают также и в отношении воды, послужившей им в числе других в качестве объекта исследования.

Вегенер уже давно указывал на то, что песчинки являются особенно благоприятными ядрообразователями. Недаром в центре каждой снежинки обыкновенно находили пылинку.

В полном соответствии с этими данными стоят также и непосредственные наблюдения над всплыванием влекомых над дном реки наносов (в период образования подводного льда). Факт всплывания более плотных, чем вода, частиц возможен только благодаря их обледенению и уменьшению вследствие этого их общей плотности.

Наблюдениями на многих реках установлено, что это явление широко распространено в природе и происходит из шугоносных реках ежегодно и регулярно. Результаты анкеты по подводному льду показали, что это явление чаще всего наблюдается на песчаных реках и что песок является наиболее частым видом включений в донный лед.

Именно методом кристаллизации на пылинках Мейеру и Пфаффу удалось надежнее всего очистить жидкость от последних следов тончайшей пыли.

Аналогичное очищение воды от мути происходит в реках после периода шугования, когда вода становится особенно прозрачной. При всплывании же донного льда вода становится, наоборот, особенно мутной по причине взмучивания ее донным льдом, насыщенным илом и песком.

Наши лабораторные опыты показали, что брошенные в переохлажденную воду песчинки (не охлажденные) могут служить и затравкой и ядрообразователями, оказываясь облеченными тонкой оболочкой льда (при условиях опыта, гарантирующих невозможность попадания в переохлажденную воду инея или вообще частиц твердой фазы воды).

Наиболее полные данные о ядрах и законах их развития приводятся в труде Меллера.

Наиболее интересными являются три последние главы этой работы: о происхождении ядер впереди растущей поверхности кристалла, проявление спонтанно образованных ядер и объяснение наблюдаемых явлений кристаллизации.

В начале статьи автор описывает свои опыты и опыты его совместно с Гроссом, которые привели их к необходимости допустить постоянное и непрерывно пополняемое наличие различным образом ориентированных ядер впереди растущей поверхности кристалла. Дальнейшие опыты выяснили два пути зарождения ядер: во-первых, спонтанный и, во-вторых, путем отпочкования ядер от кристалла, которые в свою очередь действуют заражающе (impfen) на расплав.

Образованное ядро согласно опытам Меллера, вообще говоря, не может вырасти немедленно, но оно «проявляется» тогда, когда кристаллизация дойдет непосредственно до места нахождения ядра.

Причину постоянного присутствия ядер впереди кристалла Гросс и Меллер усматривают в постоянном отпочковании ядер от кристалла, действующих в свою очередь подобно затравке, и в проявлении (вблизи кристалла) ранее предсуществовавших латентных ядер. Отпочкование, между прочим, препятствует процессу монокристаллизации, так как ведет к развитию многих кристаллов. Наличием процесса проявления предсуществовавших ранее латентных ядер авторы легко объясняют наблюдаемые им явления.

Большинство латентных ядер с точки зрения этих исследователей с течением времени деградирует и разрушается. Так например, при $t = -25^\circ$ в течение 3 мин. было проявлено 70 ядер, а при 0° — ни одного ядра. При очень больших переохлаждениях как общая кристаллизация, так и рост ядер практически равны нулю. Результаты исследования Меллера показаны на рис. 1, где v — скорость кристаллизации,

w — скорость развития ядра — число ядер, образованных спонтанно в единицу времени и единицу объема.

Накен³ доказал на опыте, что температура внутри кристалла, а также в слое расплава, непосредственно окружающем кристалл, ниже точки плавления. Таким образом он опроверг представления Таммана, утверждавшего, что кристаллизация происходит при температуре, равной точке плавления. Кроме того, Накен непосредственно наблюдал образование ядер на поверхности медленно растущей грани кристалла.

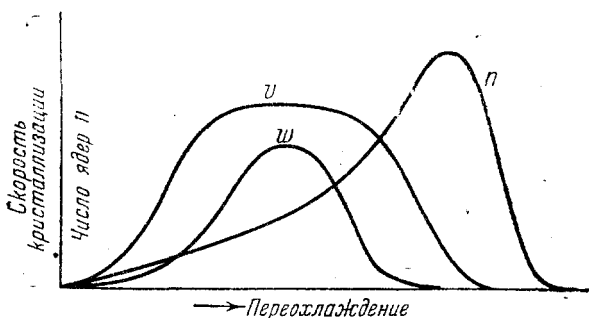


Рис. 1. Зависимость скорости кристаллизации и числа ядер от степени переохлаждения

При кристаллизации по Гроссу⁴ на поверхности кристалла осаждаются большие комплексы молекул, благодаря чему ускоряется скорость роста кристалла. «Поэтому», — говорит Меллер, — «невозможно сохранить переохлажденную жидкость в таком состоянии произвольно долгое время».

Развитие ядра или, наоборот, его деградацию Меллер представляет как состояние подвижного равновесия между двумя взаимнопротивоположными процессами: осаждением молекулярных групп и, наоборот, растворением их снова жидкостью.

Тенденция к отдаче кристаллом молекул жидкости зависит от переохлаждения. Поэтому при малых переохлаждениях рост ядра происходит крайне медленно.

Нарисованная Меллером картина развития ядер базируется как на его собственных опытах, так и на опытах Накена и Гросса, с учетом гипотезы последнего о наличии впереди кристалла скопления ядер (Keimschar), находящихся на различных стадиях роста.

Более обстоятельной картины развития и деградации ядер не было дано никем из исследователей: ни до, ни после Меллера.

Бильман и Клит¹ установили на опыте факт зависимости числа образованных ядер от продолжительности пребывания раствора при температуре образования ядер. Убывание числа ядер с повышением температуры авторы приписывают постепенному разрушению ядер вследствие эффекта теплового разбрасывания адсорбированных на частице молекул. Предполагаемая ими адсорбция молекул дает указание на возможную устойчивость ядрообразователей даже при температуре, высшей температуры фазообразования¹⁾.

По мнению авторов при процессе затвердевания пылинки может, но не обязана, стать ядром, что они объясняют тем, что пробы «для определения условий опыта» могут «стареть» — это означает, что воспроизводимые результаты можно получить только тогда, когда до на-

¹⁾ Этот вывод Бильмана и Клита находит себе подтверждение в недавних опытах Данилова и Неймарка, доказывающих наличие зародышей кристаллизации выше точки плавления.

чала опыта подобные опыты с теми же пробами были проделаны уже многократно. Бильман и Клит подтверждают наблюдаемый в последних работах Таммана⁶ факт, что скорость образования ядер может быть весьма сильно снижена простым предварительным нагревом жидкости до температуры, значительно превышающей температуру ее плавления. Объяснение этого факта, быть может, кроется в наличии сиботаксических групп (Стюарт).

Согласно этой теории жидкость не является однородной средой, так как в каждый данный момент определенное количество молекул собирается в группы, напоминающие кристаллическую структуру и называемые сиботаксическими группами. Таким образом вся толща жидкости оказывается пронизанной целой сетью правильно построенных молекулярных агрегатов псевдо-кристаллического строения. Наличие таких агрегатов может в значительной мере облегчить зарождение и формирование кристаллических зародышей при наличии также и других благоприятных условий, например наличия пылинок — носителей готовых уже поверхностей раздела жидкой и твердой фазы, столь важных для первичного образования двумерного зародыша.

Выше уже отмечалось, что опыты Мейера и Пфаффа подтверждают решающую роль пылинок в качестве стимуляторов ядрообразования. Их конечный вывод сводится к тому, что для возбуждения кристаллизации в переохлажденных расплавах всегда необходимы кристаллические зародыши, т. е. частицы твердой фазы либо того же вещества, либо совершенно другого (пылинки). В частности, вода по их мнению содержит необычайно большое число твердых частиц, играющих роль ядрообразователей.

Переходя к важному вопросу о кристаллизационных свойствах воды, необходимо до этого остановиться на работе Р. Кеппена⁹, появившейся вслед за работами Бильмана и Мейера с их участниками по работе. Кеппен изучал кристаллизацию раствора хлористого калия, производя счет ядер по методу Таммана. Была найдена линейная зависимость числа ядер от времени, однако в пределах одной только минуты, что отнюдь нельзя рассматривать подтверждением требуемой теорией Таммана линейной зависимости, долженствующей существовать в течение всего процесса ядрообразования. Линейную зависимость Таммана с определенностью опровергли Гиншельвуд и Гартлей⁷, а также опыты Меллера.

Кеппен обнаружил большое влияние движения жидкости на характер кристаллизации. В то время как в растворе, находящемся в неподвижном состоянии, новые ядра не возникали, после приведения раствора в движение немедленно возникало множество кристаллов: так, введение затравки в неподвижный раствор слабого пересыщения вызывало только рост самой затравки, в то время как в подвижном растворе возникали новые ядра в условиях пересыщения и времени, при которых в других случаях образование новых ядер оказывалось невозможным. Таким образом Кеппен подчеркивает в процессе кристаллизации две существенные черты: наличие затравки и подвижное состояние раствора.

В свете исследований Меллера и Гросса результат Кеппена объясняется тем, что ядра образовывались при наличии затравки не только в движущейся жидкости, но также и в неподвижной, с той только разницей, что в последней ядра, по причине малой скорости роста, пребывали в латентном состоянии и потому не были обнаружены глазом.

При анализе опытных результатов Меллера, Гросса и Кеппена следует учитывать, что согласно теоретическим рассуждениям при малых переохлаждениях образование зародышей происходит чрезвычайно медленно, причем скорость эта весьма быстро возрастает по мере увеличения степени переохлаждения (Фольмер и Вебер⁸, Фаркас⁹, Странский и Каишев¹⁰).

Перейдем теперь к важному вопросу о кристаллизационных свойствах воды. О последних по словам Таммана мы, якобы, мало осведом-

лены. Эта область по его мнению едва только затронута. Фактически, однако, дело обстоит несколько лучше. Прежде всего, свойства воды изучались Мейером и Пфаффом, которые нашли, что вода (неочищенная) содержит необычайно большое число подобных ядер (пылинок), освободиться от которых с тем, чтобы получить некристаллизующуюся воду (подобно упомянутому выше некристаллизующимся чистым расплавам), оказалось чрезвычайно трудно. Тем не менее Мейеру и Пфаффу удалось настолько очистить воду от ядер, что она не кристаллизовалась даже при больших переохлаждениях (до -33°).

Такие свойства неочищенной воды указывали на то, что в последней изучать ядра, повидимому, гораздо легче, чем в других жидкостях и расплавах. Это подтвердили наши опыты. Однако о результатах наших работ, к сожалению, не было возможности своевременно осведомить иностранных физико-химиков, и в зарубежной литературе до сих пор господствует другой, по нашему глубокому убеждению, основанному на многочисленных опытах, неверный взгляд.

По мнению Таммана, не раз пытавшегося изучать ядра воды, последние обладают столь большой скоростью кристаллизации, что изучать их нет, якобы, никакой возможности, и потому вода в отношении ядер оставалась совершенно неизученной.

Однако ввиду той роли, какую играет вода в природе как в жидкой, так и в твердой своей фазе, мириться с полной неизученностью ядер воды нельзя. Тем более, что в наличии имеется достаточный экспериментальный материал.

В подтверждение сказанного можно привести кривую зависимости самого Таммана скорости кристаллизации воды от степени переохлаждения ее (рис. 2). Из приведенной кривой видно: во-первых, что с убыванием переохлаждения скорость кристаллизации неизменно падает, приближаясь к нулю при отсутствии переохлаждения; во-вторых, что Тамман не производил опытов при очень малых переохлаждениях, наиболее благоприятных для опытов с ядрами, скорость роста которых в этом случае мала.

Тамман и Бюхнер не увидели того оптимума условий, в пределах которого легче всего изучать ядра и не быть связанным с колоссальными трудностями, на которые указывала их же кривая.

Мы гораздо ранее опубликования кривой Таммана и Бюхнера, руководствуясь другими соображениями, работали преимущественно в пределах оптимума условий для изучения ядер и потому легко получили последние и их изучали.

Кроме того, наши недавние опыты (1938) совместно с Н. П. Полевой показали, что брошенный в переохлажденную воду песок (не охлажденный) может вызвать после перемешивания воды образование ядер; при этом сами песчинки оказываются облеченными тонким слоем льда и благодаря уменьшенной вследствие этого плотности частиц всплывают на поверхность воды. Условия опыта были таковы, что попадание частиц льда извне было абсолютно исключено.

Эти опыты и наши исследования так называемого донного льда показали, что последний представляет собой не что иное, как зароды-

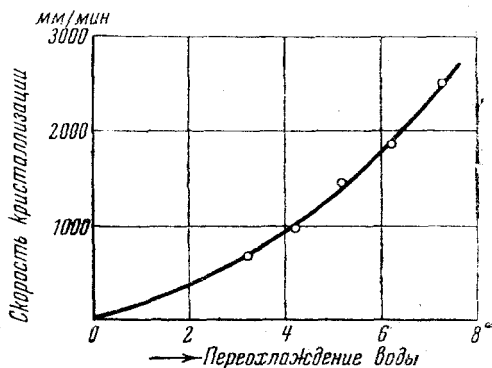


Рис. 2. Зависимость скорости кристаллизации воды от переохлаждения

шевый лед. Поэтому изучение зародышевого льда имеет большую практическую значимость.

Далее мы на опыте опровергли неверное утверждение В. Черныша ¹¹, будто бы «никакие механические сотрясения никакого влияния на кристаллизацию переохлажденной воды не имеют». Ударом стеклянной палочки о дно сосуда или, заставляя падать ударник с высоты на кусок металла, находящийся в воде, мы всегда могли вызвать кристаллизацию. Методом удара Юнг и Ван-Сиклен показали даже, что вода не обладает метастабильной зоной: она кристаллизовалась от удара даже при ничтожном переохлаждении в $-0,02^\circ$. Этот факт имеет большое принципиальное значение.

Наблюдая ближе процесс возникновения кристаллизации, мы могли видеть, как в воде вблизи пункта удара появилось множество мельчайших элементов льда в виде облака, которое разрасталось затем все больше и больше, подымаясь все выше и выше (рис. 3 а, б, в).

Нам удалось опытным путем установить следующие положения:

1. Констатировано наличие ядер в переохлажденной воде, которые могут быть невидимыми и находиться в латентном состоянии, из которого их можно тем или иным способом перевести в состояние выросших, проявленных и видимых глазом объектов с определенной структурой и с определенной скоростью кристаллизации, зависящей от степени переохлаждения ¹⁾.

2. Установлена нелинейная зависимость числа ядер от степени переохлаждения, что подтверждается и теорией.

ЛИТЕРАТУРА

1. Billman u. Klitt, Chem. Centrabl., 1568, 1933.
2. Meyer u. Pfaff, Z. anorg. Chem., 217, 257, 1934.
3. R. Nacken, N. Jahrb. M.u., 11, 131, 1915.
4. H. Gross, Vortrag Naturf. u. Artze, Leipzig, 1922.
5. Tamman u. Röth, Z. anorg. Chem., 183, 383, 1930; Tamman u. Othmer, Ibid., 91, 207, 1915.
6. R. Köppen, Z. anorg. Chem., 228, 169, 1936.
7. Hinschelwood, a. Hartley, Phil. Mag., 43, 78, 1922.
8. Volmer u. Weber, Z. physik. Chem., 113, 277, 1926.
9. Farkas, Z. physik. Chem., 125, 236, 1927.
10. Stranski, u. Kaischew, Z. physik. Chem., B 26, 100, 1934.
11. В. Черныш, Мет. и гидрол. № 4—5, 120, 1937.

¹⁾ Некоторые исследователи по сне время упорно отрицают всякую возможность образования ядер в воде и твердят о том, что таковые попадают в воду исключительно извне (снежинки).

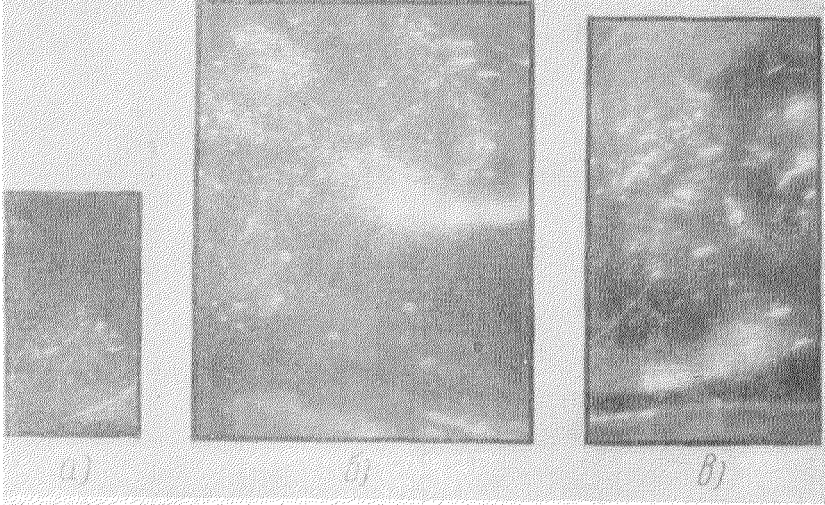


Рис. 3. Облако ледяных элементов, возникающее после удара стеклянной палки о дно сосуда: а) первая стадия, б) вторая стадия и в) третья стадия