

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЭПСОМИТА И МИРАБИЛИТА

С. А. СТРОИТЕЛЕВ

(Представлено профессором А. М. Кузьминым)

Значение дегидратации для роста кристаллов еще окончательно не выяснено. Отсутствие специальных методов, позволяющих экспериментально изучать дегидратацию соединений раствора при кристаллизации, вызывает большие затруднения в исследованиях.

Предлагаемая статья содержит результаты экспериментальных исследований кристаллизации из растворов с помощью специальной методики, разработанной автором. В работе кратко излагаются основы этой методики и обсуждаются результаты опытов.

Методика исследования

Для решения поставленных задач нужно было применить такой метод исследований, который путем учета изменений общего состояния раствора помог бы выявить признаки проявления дегидратации во время кристаллизации. После длительных поисков нам удалось установить, что вышеуказанным требованиям более или менее удовлетворяет метод, технически основанный на точном измерении температуры и объема системы (раствора и кристаллов). Поэтому сам метод можно назвать объемно-термическим.

Кристаллизация осуществлялась в стеклянном сосуде емкостью 0,5 л (рис. 1). Через резиновый шланг к сосуду присоединялась стеклянная трубка диаметром 2 мм и длиной 1,3 м. Она служила приемником раствора, выжимаемого из сосуда при кристаллизации, и для измерения изменений объема системы. Изменения объема системы измерялись по положению мениска раствора по отношению к делениям шкалы трубки с точностью до 0,5 мм. Чтобы предотвратить кристаллизацию в измерительной трубке, внутренний конец ее был выведен в верхние, менее концентрированные слои раствора, а внешняя часть заполнялась насыщенным раствором до необходимого положения мениска. Температура системы измерялась термометром с ценой деления 0,1° С. Он вставлялся в сосуд через горлышко, которое было плотно закрыто резиновой пробкой.

Исследуемый раствор, подогретый до температуры 48°, наливался в сосуд, заполняя его полностью, и медленно охлаждался до начальной температуры кристаллизации (20°С). Затем, через особую трубку, перекрытую резиновым шлангом с зажимом Мора, в сосуд вводилось 1—2 мелких кристаллика соли, чтобы вызвать кристаллизацию. За ро-

стом кристаллов велись систематические наблюдения в течение всего опыта. Прозрачность раствора и стенок сосуда позволяла следить за ростом граней кристаллов и делать заключения о их облике в отдельные периоды кристаллизации. Для того, чтобы точнее выявить закономерность изменения облика кристаллов, в ряде случаев проводилась повторная кристаллизация из тех же растворов. Каждый опыт считался законченным тогда, когда температура системы, поднявшись от начальной (20°C) до максимальной (22—29°C), снова снизится до 20°C. Температура в лаборатории поддерживалась около 20° или 19,5°C.

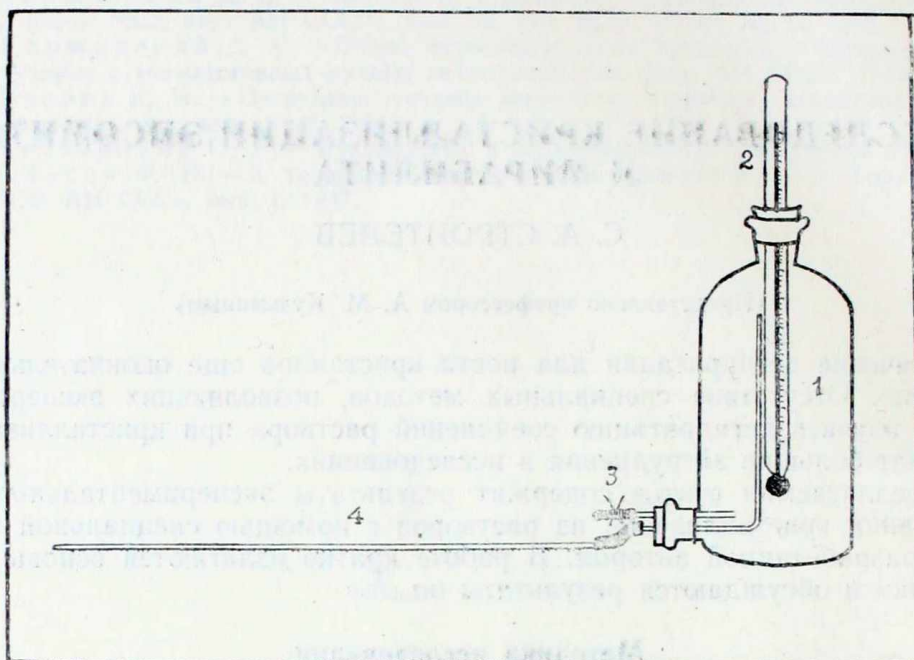


Рис. 1. Схема установки: 1—сосуд с раствором, 2—термометр, 3—зажим, 4—измерительная трубка.

Физико-химически излагаемый метод основывается на том, что объем раствора обычно не равен сумме исходных объемов соразтворенных тел.

В таблице 1 приведены данные об увеличении объема системы в результате кристаллизации мирабилита, которые показывают, что объемный эффект — увеличение объема системы при кристаллизации мирабилита, растет с увеличением пересыщения раствора.

Из физико-химических основ теории растворов следует, что изменение объема системы можно использовать для косвенного суждения о ходе дегидратации и кристаллизации (Шахпаронов, 1956).

Таблица 1

Изменение объема системы при кристаллизации мирабилита

№ п/п	Пересыщение в г на 100 см ³	Вес мирабилита в г из раствора 500 см ³	Разность отсчетов по шкале прибора в см	Увеличение объема системы в см ³
1	21,8	109	60,1	1,887
2	25,4	117	66,3	2,081
3	26,4	132	74,7	2,345
4	31,6	158	86,5	2,716
5	36,0	180	98,2	3,083
6	36,0	180	97,4	3,058

В том случае, когда из водного раствора выкристаллизовываются кристаллогидраты, то процесс дегидратации ограничивается отщеплением только той части воды, которая солью присоединена при растворении. К таким солям относятся и изучаемые: эпсомит — $\text{Mg SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и мирабилит — $\text{Na}_2 \text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$.

Объемный эффект системы вызывается изменением взаимодействия соли и воды при кристаллизации и дегидратации. Кристаллизация в нашем случае является экзотермическим процессом. При выделении кристаллов из сильно пересыщенного раствора наблюдается стадия кристаллизации, во время которой температура системы повышается. Дегидратация обладает эндотермическим эффектом и вызывает понижение температуры. Так, например, при термическом анализе веществ на кривых нагревания процесс дегидратации фиксируется местными изменениями наклона кривых, отвечающими поглощению тепла и понижению температуры. Когда мы построили кривые изменения объема и температуры системы при кристаллизации (рис. 2), то также обнаружили подобные местные усложнения их формы, которые, на чем позднее мы остановимся подробнее, можно связать лишь с дегидратацией соединений раствора. При этом, если дегидратация термическим анализом фиксируется только эндотермическим эффектом, то объемно-термический метод при исследовании кристаллизации из растворов позволяет использовать для этой цели также объемный эффект. О степени гидратации соединений раствора, кроме того, можно судить, исходя из его концентрации или пересыщения: чем большее число молекул воды приходится на одну молекулу соли, тем должна быть выше степень ее гидратации.

Материалом для исследования служили пересыщенные растворы серно-кислых солей натрия и магния. Последние обладают достаточно большим объемно-термическим эффектом и образуют крупные кристаллы, облик которых сильно изменяется при изменении пересыщения. Это определило выбор указанных солей для исследования.

Кристаллизация мирабилита из растворов разного пересыщения

Кристаллы мирабилита относятся к моноклинной сингонии. Природные кристаллы его чаще имеют призматический облик, они обычно вытянуты по оси *b* и реже по оси *c*. Огранка кристаллов состоит из граней $[100]$, $[010]$, $[001]$, $[110]$, $[111]$, $[101]$, $[011]$, $[111]$, $[112]$ и $[021]$. Из всех перечисленных наибольшим развитием пользуется семь первых форм; грани $[112]$, $[021]$ и $[111]$ наблюдаются редко (рис. 4).

Расчеты по известным формулам (Ормант, 1950) показывают, что мирабилит обладает гексаэдрической решеткой. В порядке убывания относительной ретикулярной плотности граней, определяемой по таблицам И. Д. Доннея и таблицам О. М. Аншелеса, разные простые формы располагаются в следующий ряд: $[100]$, $[001]$, $[101]$, $[110]$, $[111]$, $[111]$ и $[010]$.

Грани головки кристаллов $[011]$, $[111]$, $[111]$ и $[010]$ имеют меньшую относительную ретикулярную плотность.

Из сильно пересыщенных растворов (60—80 г соли на 100 см³) кристаллизация мирабилита протекает очень быстро. За две-три минуты выделяется около половины того количества соли, которое может выделиться из раствора в соответствии с его начальным пересыщением. Температура достигает 27—29°C. Быстро передвигается мениск раствора в трубке, что указывает на резкое увеличение объема системы.

Кристаллы мирабилита из раствора при пересыщении 80—60 г на 100 см³, разрастаясь из нескольких центров кристаллизации, образовывали радиально-лучистые агрегаты. Они имели форму тонких, сильно вытянутых листочков и пластинок с очень широкими гранями первого пи-

накоида [100] и узкими гранями третьего пинакоида [001] и призмы [011]. Другие грани, имеющие меньшую относительную ретикулярную плотность, обычно не наблюдались.

Достигнув максимума, температура системы плавно уменьшалась, а объем продолжал увеличиваться. В этот период выпавшие ранее кристаллы почти прекращали свой рост в длину и, главным образом, утолщались за счет преимущественного роста граней [100], [001], [101], обладающих наибольшей ретикулярной плотностью.

При пересыщении от 35 до 50 г на 100 см³ кристаллизация мирабилита протекает более медленно. При этом можно выделить три периода кристаллизации.

В первый период за две—пять минут из нескольких центров кристаллизации вырастают радиально-лучистые агрегаты, состоящие из множества кристаллов игольчатого облика. Поперечное сечение таких кристаллов близко к ромбическому. Температура и объем системы увеличиваются медленно. Первый период кристаллизации заканчивается некоторой задержкой роста или даже понижением температуры. Однако объем системы во время перепада температуры неуклонно увеличивается (рис. 2, точ. В₁, В₂, В₃, В₄).

После перепада или остановки повышения температуры во второй период скорость кристаллизации резко возрастает. Быстро увеличивается объем, повышается температура раствора, возникает множество новых центров кристаллизации. Кристаллы, имевшие ранее игольчатый облик, приобретают вид удлиненных пластинок в связи с ускорением роста граней головки [011], [111], [111], [010] и третьего пинакоида [001]. На гранях первого и третьего пинакоида появляется грубая продольная штриховка. В целом кристаллизация во второй период весьма близко напоминает собой кристаллизацию из раствора с большим пересыщением (60—80 г на 100 см³). От повышения температуры и выделения избытка соли в виде кристаллов на некоторое время раствор становится насыщенным. После кратковременной остановки температура системы снижается, и начинается третий период кристаллизации. Объем системы и в этот период продолжает увеличиваться. Кристаллы почти прекращают расти в длину и главным образом утолщаются. Продольная штриховатость граней постепенно становится незаметной и заменяется все более усиливающейся поперечной штриховатостью. Под самый конец опыта, т. е. когда пересыщение раствора значительно уменьшилось, на кристаллах становятся ясно заметными грани, имеющие меньшую относительную ретикулярную плотность. Сюда относятся грани следующих простых форм: [101], [110], [011], [111], [111], [010].

Из растворов еще более низкого пересыщения (20—30 г на 100 см³) кристаллизация мирабилита протекает более замедленно. В первый период кристаллизации температура системы повышается медленно, объем изменяется весьма мало, поэтому на кривых (рис. 2) ему соответствуют почти вертикальные участки. Наряду с радиально-лучистыми агрегатами в этом случае можно наблюдать одиночные кристаллы. Они имеют игольчатый облик с ромбическим поперечным сечением.

Первый период кристаллизации, как правило, заканчивается перепадом температуры, реже—остановкой ее роста. Это хорошо видно из кривых около точ. В₁, В₂, В₃ и из фрагментов кривых опытов 8, 13, 24 (рис. 2)¹⁾.

¹⁾ Перепад температуры нельзя объяснить ее колебаниями в лаборатории, так как лабораторный термометр не показывал этих колебаний. Его нельзя считать явлением местного значения; интенсивные концентрационные и конвекционные токи, судя по данным дополнительных опытов, выравнивают температуру в разных пунктах системы столь быстро, что различия оказываются неощутимыми.

Во второй период скорость кристаллизации значительно возрастает. Кристаллы быстро растут в длину. Наибольшую линейную скорость роста по-прежнему имеют грани головки кристалла $[011]$, $[11\bar{1}]$, $[111]$, $[010]$, обладающие меньшей относительной ретикулярной плотностью

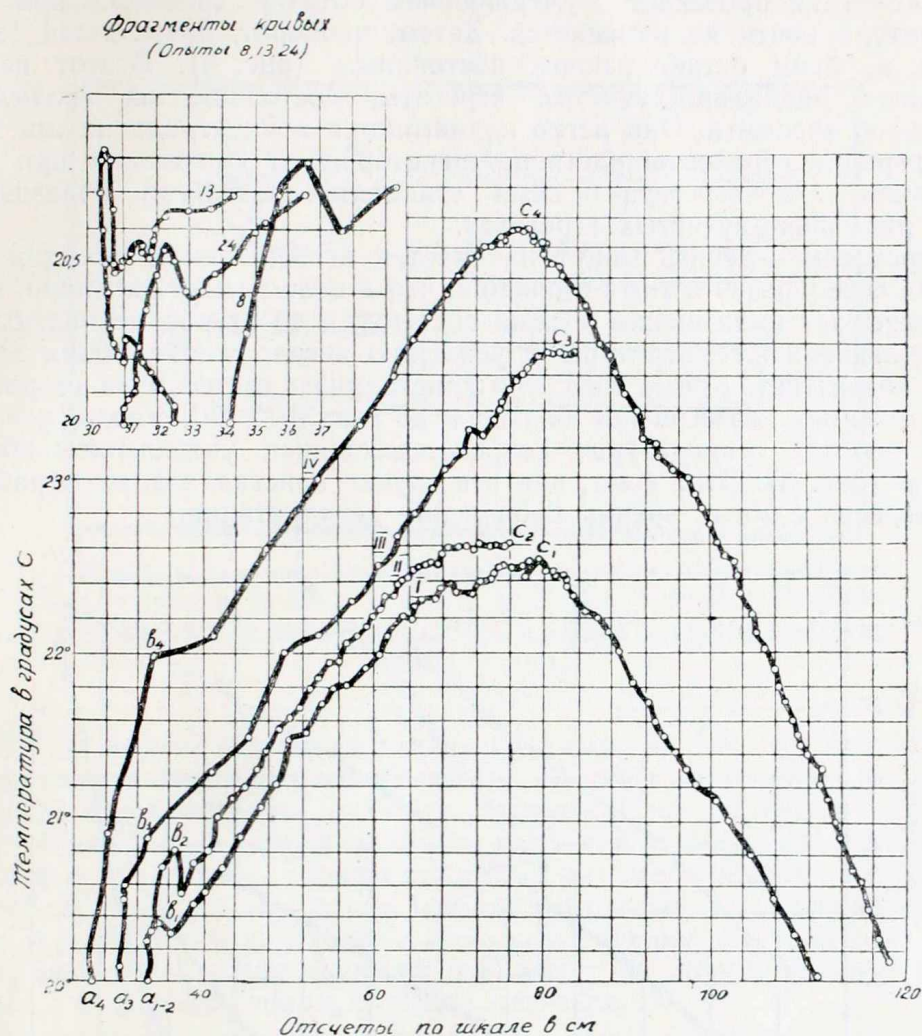


Рис. 2. График изменения объема и температуры системы при кристаллизации мирабилита (пересыщение: I—22 г, II—26 г, III—36 г, IV—40 г на 100 см³; a_1 — v_1 —первый, v_1 — c_1 —второй период кристаллизации

Кристаллизация эпсомита из растворов разного пересыщения

Эпсомит кристаллизуется в тетраэдрическом классе ромбической сингонии. Из пересыщенных растворов он выделяется в игольчатых, шестоватых или в призматических кристаллах. Главными габитусными гранями кристаллов эпсомита являются грани ромбической призмы $[110]$ и ромбического тетраэдра $[111]$. Меньшее значение имеют грани пинакоидов $[100]$, (010) , тетраэдра $[1\bar{1}\bar{1}]$ и призмы $[101]$. Если грани призмы $[110]$ преобладают над гранями тетраэдра $[111]$, то кристаллы эпсомита имеют игольчатый, шестоватый или призматический облик; если преобладающими гранями являются грани тетраэдра $[111]$, то облик кристаллов оказывается призматически-тетраэдрическим.

Согласно расчетам, эпсомит имеет додекаэдрическую кристаллическую решетку. По убыванию относительной ретикулярной плотности

граней разные простые формы размещаются в следующем порядке: $[110]$, $[111]$, $[1\bar{1}\bar{1}]$, $[010]$, $[100]$, $[101]$. Грани фигур $[110]$ и $[111]$ имеют наибольшую относительную ретикулярную плотность.

Из растворов, пересыщенных 55—20 г соли на 100 см³, сначала кристаллизация протекает с уменьшением объема системы, при этом температура почти не изменяется. Затем, наоборот, повышается температура, а объем остается почти постоянным (рис. 3). В этот период возникают радиально-лучистые агрегаты, состоящие из игольчатых кристаллов эпсомита. Они легко поднимаются концентрационными токами в верхние горизонты раствора, некоторые из кристаллов при этом отщепляются от агрегата и сами становятся центрами образования новых радиально-лучистых агрегатов.

Через семь—девять минут начинается второй период кристаллизации. Он своеобразен в том отношении, что в целом кристаллизация эпсомита вызывает уменьшение объема системы, а во второй период, благодаря повышению температуры и усилению дегидратации, объем значительно возрастает. Кроме того, при кристаллизации эпсомита из растворов, у которых пересыщение близко к 25 г на 100 см³, можно ясно заметить перепад температуры, сопровождающийся увеличением объема системы (рис. 3). Этот факт, как и в случае кристаллизации мирабилита, интересен с точки зрения проявления дегидратации.

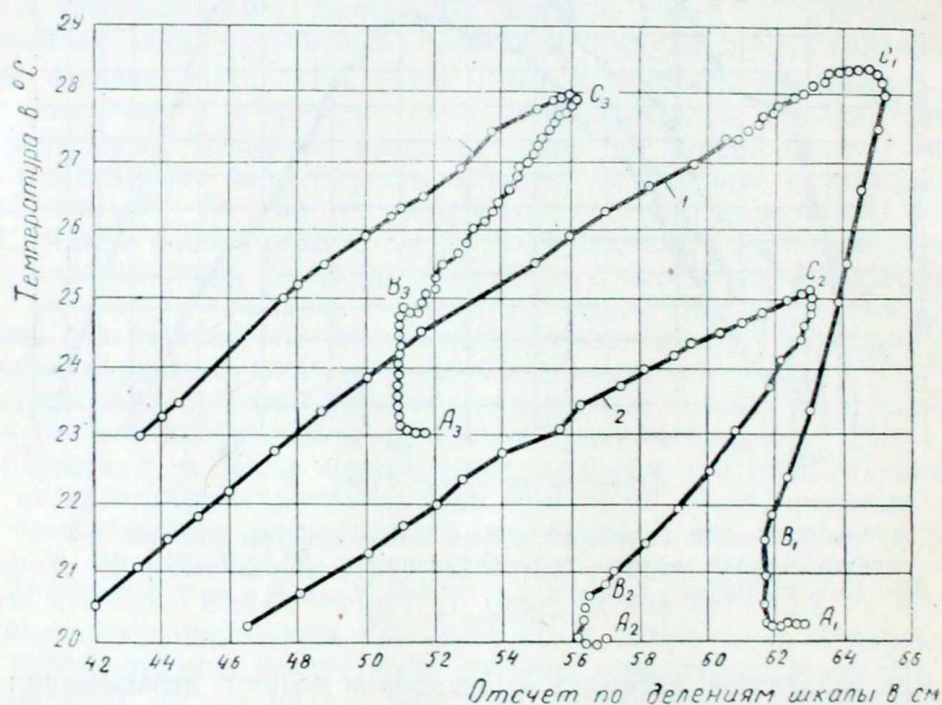


Рис. 3. График изменения объема и температуры системы при кристаллизации эпсомита (A_1B_1 , A_2B_2 , A_3B_3 —первый, B_1C_1 , B_2C_2 , B_3C_3 —второй периоды кристаллизации; пересыщение: 1—53 г, 2—35 г, 3—24 г на 100 см³).

Во второй период скорость кристаллизации значительно возрастает. Особенно заметно увеличивается скорость роста граней головки кристалла $[111]$, $[1\bar{1}\bar{1}]$ и $[101]$ относительно скорости роста граней призматической зоны. Поэтому кристаллы приобретают типичный игольчатый облик.

Вблизи состояния равновесия скорость выделения эпсомита уменьшается, и, наконец, наступает третий период наиболее медленной кристаллизации с понижением температуры и уменьшением объема системы. В этот период скорость роста граней головки кристаллов значитель-

но уменьшается и вероятно не превышает скорости роста граней призматической зоны. Поэтому кристаллы заметно утолщаются. Вновь появившиеся зародыши в третий период кристаллизации вырастают в одиночные кристаллы и обычно не приводят к образованию радиально-лучистых агрегатов.

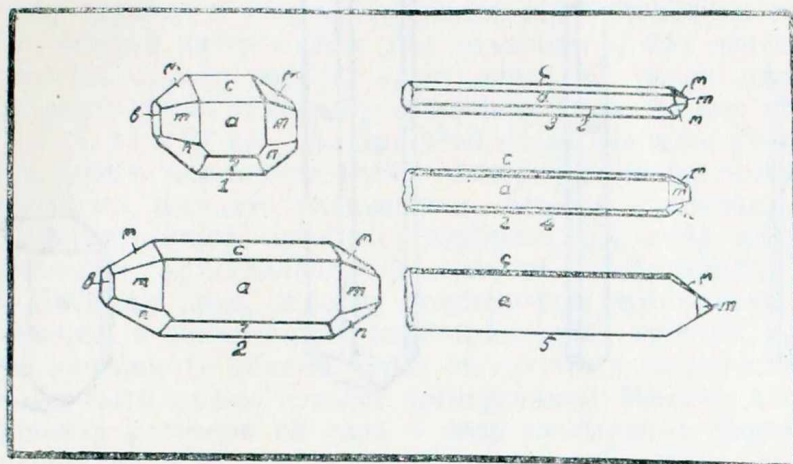


Рис. 4. Схема изменения кристаллов мирабилита при разном пересыщении: 1) 3-5 г, 2) 5-10 г, 3) 20-25 г, 4) 30-35 г, 5) 40-55 г на 100 см³ раствора; a — [100], e — [010], c — [001]; n — [111], r — [101], μ — [011].

Из растворов, пересыщенных 5—15 г соли на 100 см³, кристаллизация протекает очень медленно, объем системы при этом постоянно уменьшается. Кристаллы эпсомита, выделившиеся из таких растворов, имеют более изометричную форму и являются значительно более крупными, чем кристаллы, образовавшиеся при пересыщении 55—20 г на 100 см³. В самом начале длина кристаллов относится к поперечнику как 2 : 1 или 3 : 1. Затем появляются игольчатые формы, возникшие из новых зародышей. Наибольшее число их появляется во второй период кристаллизации, т. е. после температурного перепада.

В третий период кристаллизация эпсомита из растворов, пересыщенных 5—15 г соли на 100 см³, протекает по мере понижения температуры, объем системы постепенно уменьшается.

Исследование кристаллизации из растворов разного пересыщения позволяет отметить следующее.

1. Скорость выделения эпсомита и мирабилита возрастает при возрастании пересыщения раствора и при переходе от первого периода ко второму' периоду кристаллизации.

2. Объем системы при кристаллизации мирабилита возрастает, а при кристаллизации эпсомита уменьшается.

3. Облик кристаллов эпсомита и мирабилита оказывается тем изометричнее, чем ниже пересыщение раствора. Линейная скорость роста граней, обладающих меньшей относительной ретикулярной плотностью, тем больше превышает скорость роста менее плотных граней, чем больше исходное пересыщение раствора (рис. 4, 5).

4. Кристаллы эпсомита и мирабилита в первый и третий периоды кристаллизации имеют более изометричный облик, чем во второй период кристаллизации. Линейная скорость роста граней, обладающих меньшей относительной ретикулярной плотностью, во второй период кристаллиза-

ции больше превышает скорость роста более плотных граней, чем в первый и третий периоды кристаллизации.

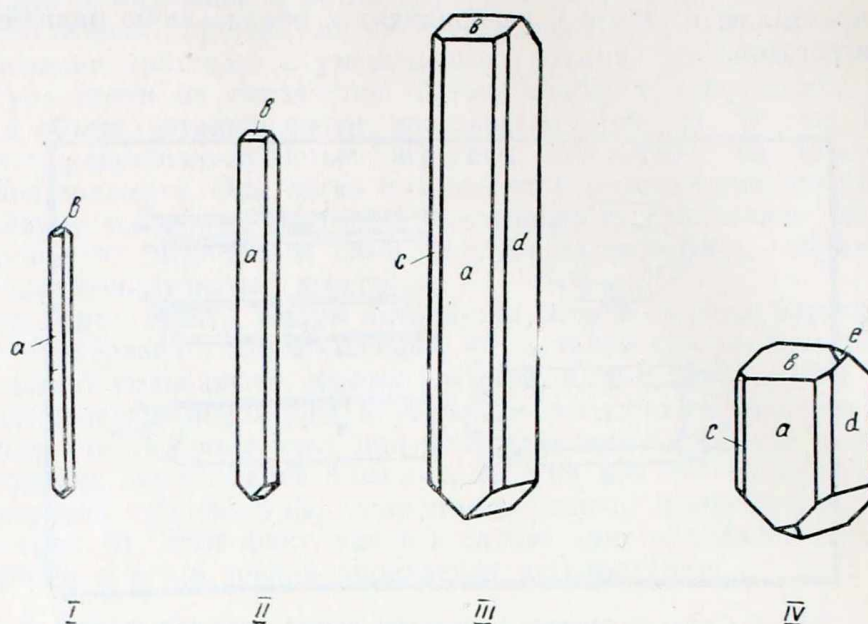


Рис. 5. Схема изменения кристаллов эпсомита при разном пересыщении (пересыщение: I—20-30 г, II—15-16 г, III—8-10 г, IV—1-2 г на 100 см³); а—[110], в—[111], с—[100], d—[010], e—[111].

Анализ кривых

Данные опытов свидетельствуют о различном изменении объема и температуры системы при выделении кристаллов эпсомита и мирабилита при разном пересыщении. Откладывая на оси ординат температуру, а на оси абсцисс отсчеты по шкале трубки, характеризующие изменения объема системы, были построены кривые, изображенные на рис. 2 и 3.

Проведем анализ этих кривых.

Кривые изменения объема и температуры (V , T°) системы при кристаллизации мирабилита (рис. 2) с осью абсцисс образуют фигуру, напоминающую равнобедренный треугольник. Это указывает на то, что количество выделившегося кристаллического вещества за первый и второй периоды кристаллизации примерно равно количеству вещества, выделившегося в третий период.

Обращает на себя внимание тот факт, что отрезки кривых, соответствующие первому периоду кристаллизации, почти параллельны оси ординат, а отрезки кривых, соответствующие второму периоду кристаллизации, направлены к ней примерно под углом 45° . Другим важным фактом является резкое изменение наклона кривых на границе между отрезками, соответствующими первому и второму периодам кристаллизации.

Разницу в направлении кривых можно объяснить, исходя из следующего предположения. В первый период кристаллизации, когда температура системы еще невысока, процесс дегидратации соединений раствора был выражен чрезвычайно слабо. Так как молекулы воды, отделившиеся при этом, немногочисленны, то изменение объема системы оказывается мало заметным. Рост кристаллов в этот период осуществляется, главным образом, за счет тех частиц соли, у которых число молекул во-

ды очень близко числу молекул кристаллизационной воды¹⁾). Таких частиц, очевидно, больше всего в сильно пересыщенном растворе. Именно поэтому отрезки кривых, указывающие на малые изменения объема, получаются тем длиннее, чем выше исходное пересыщение раствора. Наоборот, длина отрезков кривых, соответствующих второму периоду кристаллизации и направленных под углом 45° к осям координат, почти одинакова²⁾).

Граница первого и второго периодов кристаллизации представляет совершенно особый интерес. Как уже отмечалось, при переходе от первого периода ко второму периоду кристаллизация сопровождается уменьшением скорости роста температуры (кривая 4 рис. 2) или ее перепадом (кривые 1, 2, 8, 13 и 24 рис. 2). При этом объем системы интенсивно увеличивается, хотя в том случае, когда температура понижается, следовало бы, как известно, ожидать уменьшения объема системы. Указанный факт, по мнению автора, позволяет наиболее отчетливо видеть зависимость выделения кристаллической соли от дегидратации соединений раствора. В самом деле, перепад температуры показывает, что, кроме кристаллизации, в системе идет эндотермический процесс, который приводит к увеличению ее объема. Этим процессом в нашем случае, несомненно, может быть только процесс дегидратации. Именно для расщепления соединений раствора на соль и воду необходима затрата энергии, а разрушение гидратов, как более плотных группировок, должно иметь положительный объемный эффект. Об этом также свидетельствует и тот факт, что при высоком исходном пересыщении растворов, из которых за первый период выделяется большее количество твердой фазы и большее количество тепла, а частицы в сильно пересыщенных растворах гидратированы в меньшей степени, дегидратация не приводит к температурному перепаду и на кривых V , T° заметно лишь некоторое замедление ее роста (рис. 2, кривые 3 и 4).

Усиление дегидратации соединений раствора во второй период кристаллизации создает большое число частиц соли, готовых присоединиться к кристаллам. Это, в свою очередь, вызывает повышение скорости кристаллизации. Именно поэтому во второй период кристаллизации линейная скорость роста граней и скорость образования зародышей значительно возрастают, хотя пересыщение раствора к этому времени уже несколько уменьшилось. Выделяющегося тепла при этом оказывается уже достаточно и для повышения температуры, и для поддержания частичной дегидратации следующих порций частиц соли. Изложенное раскрывает причину значительного возрастания приращения объема системы во второй период кристаллизации и причину изменения угла наклона кривых.

В третий период кристаллизации выделение кристаллической соли происходит при понижении температуры системы, кривые имеют плавный характер.

Кривые изменения объема и температуры системы при кристаллизации эпсомита из растворов, пересыщенных 52—24 г на 100 см³, с осью абсцисс, если опустить некоторые детали, образуют фигуру, напоминающую собой тупоугольный треугольник (рис. 3). Это объясняется тем, что часть кристаллизации эпсомита протекает при уменьшении, а часть при увеличении объема системы. Уменьшение объема системы, как уже отмечалось, наблюдается в самом начале кристаллизации, что изобра-

¹⁾ По современным воззрениям, состав гидратов раствора переменный, в одном и том же растворе имеются частицы свободной воды и частицы соли, гидратированные в разной степени.

²⁾ Это замечание также справедливо и для кривой 3, если иметь в виду сумму ее отрезков, направленных под углом 45° к осям координат.

жаются отрезками кривых, почти параллельными оси абсцисс. Также с уменьшением объема протекает кристаллизация в третий период. Во второй период кристаллизации объем системы увеличивается, а в конечную стадию первого периода кристаллизации он остается почти неизменным. Все это обуславливает своеобразие формы кривых V , T° кристаллизации эпсомита.

Форма описываемых кривых зависит также от пересыщения раствора. Как видно из графика (рис. 3), при наиболее высоком пересыщении отрезок $B_1 C_1$ кривой 1 образует менее тупой угол с осью абсцисс, чем отрезки $B_2 C_2$ и $B_3 C_3$ кривых 2 и 3. Это указывает на возрастание приращения объема системы во второй период кристаллизации эпсомита при уменьшении пересыщения раствора от 53 до 24 г на 100 см³ (табл. 4).

Т а б л и ц а 4

№ п. п.	Пересыщение раствора в г на 100 см	Приращение объема во II период, в мм	Повышение температуры при кристаллизации $^\circ\text{C}$
1	53	113,0	6,5
2	35	219,8	4
3	24	163,2	3,7

Учитывая вышеизложенное, можно считать, что увеличение объема раствора во второй период кристаллизации эпсомита объясняется: 1) усилением процесса дегидратации и 2) повышением температуры системы. Если второе можно считать несомненным, то в пользу первого говорит тот факт, что при наиболее высоком пересыщении (когда на каждую частицу соли приходится меньшее число молекул воды) объем системы увеличился меньше (на 113,0 мм), чем при более низком пересыщении (на 219,8 и 163,2 мм), хотя повышение температуры системы в первом случае больше (6,5°), чем во втором (4°) и в третьем (3,7°) случаях. Подтверждением этих соображений служит также температурный перепад, сопровождаемый увеличением объема системы (кривая 3, точка B_3 , рис. 3).

Отрезки кривых, отображающие изменение объема и температуры системы в третий период кристаллизации, почти параллельны друг другу. Это указывает на большое сходство хода выделения кристаллической соли в третий период кристаллизации при разном исходном пересыщении растворов.

Таким образом, опыты показали, что при кристаллизации из водных растворов дегидратация играет чрезвычайно важную роль. Из этих опытов мы ясно видим, что рост кристаллов соли происходит путем распада соединений раствора. Очевидно, от устойчивости гидратов в растворе зависит рост кристаллов.

Устойчивость растворов и форма кристаллов

Гидраты пересыщенных растворов отделяют кристаллическую соль и являются тем более неустойчивыми, чем выше пересыщение. В сильно пересыщенных растворах имеется острый недостаток растворителя, и на каждую частицу соли приходится минимальное число молекул воды, поэтому в нем должны преобладать наиболее неустойчивые гидраты. В слабо пересыщенных растворах на каждую частицу соли приходится несколько большее число молекул воды, в них должны преобладать бо-

лее устойчивые гидраты. Именно поэтому кристаллизация при высоком пересыщении происходит с большей скоростью, чем кристаллизация при низком пересыщении.

По данным опытов, скорость выделения кристаллов возрастает во второй период кристаллизации. Как уже говорилось, этот период отличается наиболее усиленной дегидратацией, которая приводит к увеличению числа менее устойчивых против кристаллизации гидратов. Следовательно, повышение скорости кристаллизации во второй период объясняется также понижением устойчивости гидратов раствора.

А. В. Шубников на примере квасцов впервые показал, что облик их кристаллов становится тем изометричнее, чем меньше пересыщение раствора, из которого они выделяются (1913).

Эта закономерность, как показали опыты, является справедливой для кристаллов эпсомита и мирабилита. Вместе с тем, опытами также установлено, что кристаллы вышеуказанных солей в первый период кристаллизации являются более изометричными, чем их кристаллы во второй период кристаллизации, хотя пересыщение во второй период, конечно, меньше исходного пересыщения раствора.

Указанный факт весьма интересен тем, что он заставляет нас глубже вникнуть в сущность влияния пересыщения на облик кристаллов. Понижение степени изометрии облика кристаллов эпсомита и мирабилита во второй период кристаллизации также можно объяснить, исходя из понижения степени гидратации частиц раствора в это время. Известно, что степень гидратации соединений раствора понижается также и при повышении его пересыщения, так как при этом уменьшается число молекул H_2O , приходящихся на каждую частицу соли. Поэтому можно допустить, что пересыщение влияет на форму кристаллов путем изменения степени гидратации и устойчивости соединений раствора.

Теперь посмотрим, можно ли объяснить изменение облика кристаллов солей при изменении пересыщения, исходя из сделанного выше допущения. Для этого мы должны договориться считать все прочие условия кристаллизации, кроме пересыщения, постоянными.

Изменение облика кристаллов является следствием изменения избирательного усвоения частиц соли из раствора гранями разных простых форм. Избирательность усвоения кристаллом частиц соли из раствора объясняется тем, что частицы на гранях меньшей ретикулярной плотности менее прочно соединены между собой и энергичнее взаимодействуют с гидратами раствора, чем частицы на более плотных гранях. Поэтому менее плотные грани имеют большую линейную скорость роста, а кристалл, как утверждает закон Бравэ, покрывается гранями наибольшей ретикулярной плотности (Аншелес, 1952).

По мнению автора, существует также вторая причина избирательности усвоения кристаллом частиц соли из раствора. Сущность ее определяется условиями кристаллизации. Нужно учитывать, что растворы с разным пересыщением состоят из гидратов, разных по составу и устойчивости¹⁾. Такие гидраты неодинаково взаимодействуют между собой и с поверхностными частицами кристалла. Вероятно, при кристаллизации прочность соединения частиц соли на гранях той или иной простой формы «сопоставляется» с устойчивостью соединения их в гидратах раствора. Это обстоятельство должно определить способность частиц присоединяться к соответствующим граням кристалла или оставаться в растворе. Ясно, что кристаллом могут быть извлечены из соединений раствора, присоединены и удержаны только те частицы соли, которые

¹⁾ Если одни частицы соли соединены с n , а другие с m молекулами воды, то при условии $m > n$ первые из них дегидратируются легче, чем вторые.

менее устойчивы в гидратной форме, и только на тех гранях эти частицы могут быть отложены, на которых они энергичнее взаимодействуют с частицами граней, чем с гидратами раствора. Те частицы, которые более устойчиво соединены в гидраты (сильно гидратированы), могут передать лишь часть воды частицам кристалла, способствуя их гидратации. Поэтому в данных условиях, наряду со структурой граней разных простых форм, состав и устойчивость расщепляющихся гидратов также обуславливает избирательность усвоения кристаллом частиц соли из раствора. Этим объясняется сущность достаточно частых отклонений от закона Бравэ, наблюдаемых у реальных кристаллов¹⁾.

Между тем, кристалл какой-либо соли способен расти по граням всех его простых форм, так как всегда раствор этой соли состоит из гидратов, разнородных по составу и устойчивости. И в зависимости от того, какой устойчивости гидраты преобладают в растворе, рост кристаллов в одних направлениях преобладает над ростом в других. Поэтому при изменении пересыщения, т. е. при изменении состава и устойчивости преобладающих гидратов раствора, облик кристаллов соответственно изменяется. При преобладании в растворе менее устойчивых гидратов (высокое пересыщение) частицы соли из них должны извлекаться преимущественно гранями с меньшей ретикулярной плотностью, если прочность соединения частиц на этих гранях будет превосходить устойчивость большинства гидратов раствора. Эти грани при вышеуказанных условиях будут иметь наибольшую линейную скорость роста, так как их частицы энергичнее взаимодействуют с гидратами раствора. Наоборот, когда в растворе преобладают более устойчивые гидраты (слабое пересыщение), то частицы соли из них могут быть извлечены и удержаны преимущественно гранями с небольшой ретикулярной плотностью, так как только на этих гранях прочность соединения частиц значительно превосходит устойчивость гидратов раствора. Грани с меньшей ретикулярной плотностью при этом не могут иметь большую линейную скорость роста. Многие из присоединенных к ним частиц должны неизбежно возвратиться в раствор, потому что они слабее удерживаются своими соседями, чем частицы на более плотных гранях.

На основании конкретных экспериментальных данных мы пришли к выводу о том, что при высоком исходном пересыщении, т. е. при низкой степени гидратации и низкой устойчивости гидратов раствора, скорость роста граней с наименьшей ретикулярной плотностью преобладает над скоростью роста граней большей плотности. Точно так же во второй период кристаллизации, когда усиливается процесс дегидратации и уменьшается устойчивость гидратов, скорость роста граней наименьшей ретикулярной плотности возрастает значительно больше, чем скорость роста более плотных граней. При уменьшении исходного пересыщения, т. е. при повышении устойчивости гидратов, кристаллы эпсомита и мирабилита становятся более изометричными, так как линейная скорость роста граней меньшей плотности при этом тем больше уменьшается, чем ниже пересыщение. Все это вполне согласуется с изложенными выше соображениями и подтверждается примерами из литературы.

Так, например, кристаллы квасцов при высоком пересыщении, по данным А. В. Шубникова, имеют октаэдрическую огранку, а при понижении пересыщения у них появляются грани куба [100] и ромбододекаэдра [110], которые, как известно, обладают меньшей ретикулярной плотностью, чем грани [111]. Из этого следует, что при повышении степени гидратации соли в растворе и повышении устойчивости гидратов

¹⁾ Отклонение от закона Бравэ состоит в том, что у реальных кристаллов грани с наибольшей ретикулярной плотностью не всегда бывают наиболее развитыми.

замедляется рост менее плотных граней [100] и [101] и относительно усиливается рост граней [111].

Из сильно пересыщенных растворов NaCl образует скелетные формы, у которых на месте граней куба наблюдаются воронковидные углубления. Из этого следует, что наиболее плотные грани куба, по отношению к другим (возможным граням), в таких условиях растут более медленно. Из слабо пересыщенных растворов образуются нормальные кубы NaCl, рост граней куба при этом также относительно усиливается.

Следует также заметить, что на степень гидратации и на кристаллизацию, можно влиять не только путем изменения пересыщения раствора, а и иными способами. Так, автор изучил влияние обезвоживающих веществ на кристаллизацию и облик кристаллов эпсомита и мирабилита.

Опытами было установлено, что соразтворенные вещества изменяют степень гидратации, состав и устойчивость соединений раствора и тем самым влияют на кристаллизацию и облик кристаллов.

Как известно, на степень гидратации оказывает влияние температура системы. Поэтому влияние температуры на облик кристаллов и кристаллизацию может быть отчасти объяснено с точки зрения изменения степени гидратации частиц соли в растворе.

Вместе с тем, автор не считает изменение степени гидратации и устойчивости соединений раствора единственной причиной изменчивости облика и величины кристаллов. По его мнению, не менее важное значение для роста кристаллов имеют явления переноса веществ (1953). Если дегидратация является процессом химической подготовки вещества при соединении его частиц в кристаллы, то перенос веществ снабжает их грани питательным минералом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аншелес О. М. — Начала кристаллографии, Л., 1952.
2. Ормант Б. Ф. — Структуры неорганических веществ. Гос. издат. техн. теорет. лит. М.—Л., 1950.
3. Строителей С. А. — Труды II науч. конференции Томск, гос. ун-та, 1953.
4. Шапаронов М. И. — Введение в молекулярную теорию растворов. М., 1956.
5. Шубников А. В. — Влияние степени пересыщения раствора на внешний вид выпадающих из него кристаллов квасцов. Изв. АН, 817, 1918.