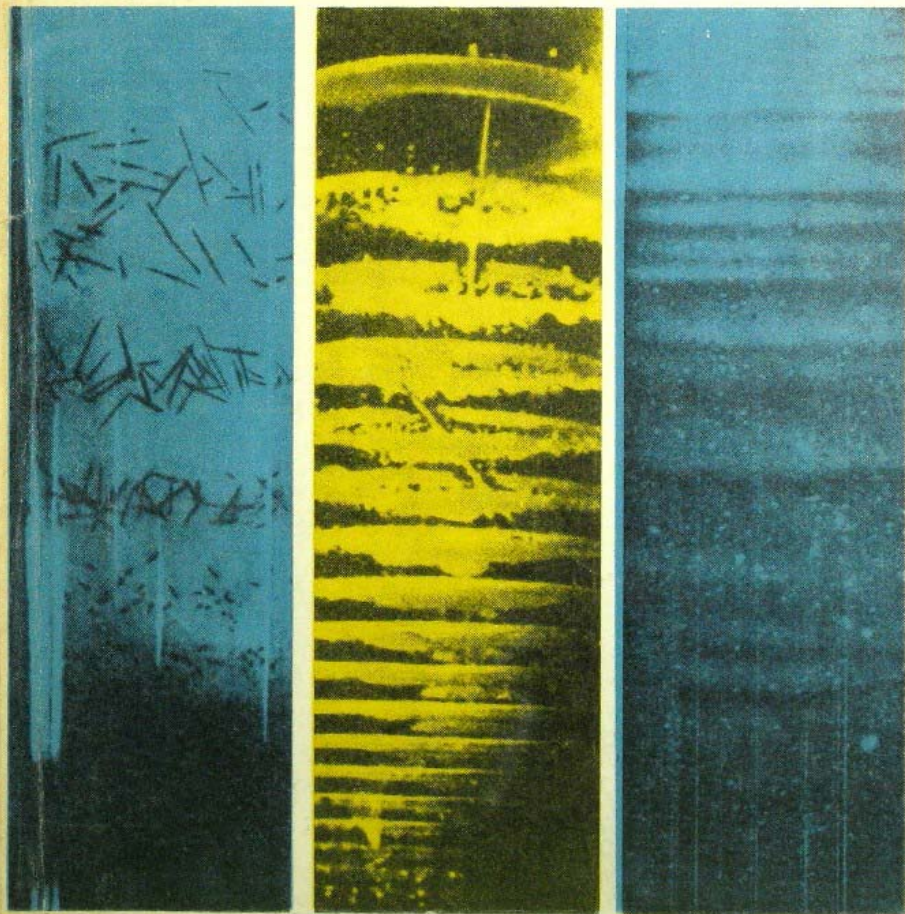


Г. Гениш

**ВЫРАЩИВАНИЕ  
КРИСТАЛЛОВ  
В ГЕЛЯХ**



CRYSTAL GROWTH  
IN GELS

HEINZ K. HENISCH

Professor of Applied Physics and Associate Director  
Materials Research Laboratory  
The Pennsylvania State University

The Pennsylvania State University Press  
University Park and London  
1970

24

Г. ГЕНИШ

ВЫРАЩИВАНИЕ  
КРИСТАЛЛОВ  
В ГЕЛЯХ

Перевод с английского  
Е. И. ГИВАРГИЗОВА

Под редакцией  
д-ра геол.-мин. наук,  
проф. Н. Н. ШЕФТАЛЯ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»  
МОСКВА 1973

Небольшая по объему книга содержит почти исчерпывающие сведения о старом, редко применявшемся методе выращивания кристаллов, который возродился в современной форме и благодаря необычайной простоте и широким возможностям приобрел важное значение.

В книге изложена история метода, приведены данные о приготовлении и свойствах геля, рассмотрены диффузия и скорости роста, функция геля при кристаллизации, подробно описано гомогенное и гетерогенное зарождение кристаллов. Рассмотрены перспективы развития этого метода.

Книга адресована специалистам по кристаллохимии, специалистам в области физики полупроводников, преподавателям и студентам вузов.

*Редакция литературы по новой технике*

Г 3312—348 150—72  
041(01)—73

Г. Гениш

#### ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ В ГЕЛЯХ

Редактор Н. Серегина. Художник К. Бычков. Художественный редактор Н. Блинов. Технический редактор Е. Потапенкова.

Сдано в набор 26/V 1972 г. Подписано к печати 3/XI 1972 г. Бумага кн., журн. 84×108<sup>1</sup>/<sub>32</sub> бум. л. 1,75 печ. л., усл. 5,88. Уч.-изд. л. 5,78. Изд. № 20/6405. Цена 53 коп. Зак. № 390

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

Москва, 1-й Рижский пер., 2

Ярославский полиграфкомбинат «Союзполиграфпрома» при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. Ярославль, ул. Свободы, 97.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора	6
<b>1. История и сущность процесса кристаллизации в гелях</b>	11
1.1. Введение	11
1.2. Ранние работы	15
1.3. Основные методы роста	18
<b>2. Структура и свойства гелей</b>	38
2.1. Приготовление и свойства гелей	38
2.2. Механизм образования гелей и структура гидрогелей кремневой кислоты	43
<b>3. Механизмы роста и свойства кристаллов</b>	50
3.1. Зависимость скоростей роста от диффузии; роль геля	50
3.2. Конечный размер кристаллов; пересаживание	58
3.3. Образование полостей	61
3.4. Смешанные методики; рост кристаллов кальцита	64
<b>4. Образование зародышей</b>	75
4.1. Общие представления	75
4.2. Гомогенное зародышеобразование	83
4.3. Гетерогенное зародышеобразование; фильтрование	86
4.4. Управление зародышеобразованием	91
4.5. Связь зародышеобразования со структурой геля	95
4.6. Совершенство кристаллов в зависимости от распределения их по местоположению и размерам	96
4.7. Влияние видимого и ультрафиолетового излучения	101
<b>5. Проблемы решенные и нерешенные</b>	105
5.1. Исследования кристаллов, выращенных в гелях	105
5.2. Нерешенные проблемы процессов роста и зарождения кристаллов	108
Приложение. Данные по кристаллизации различных веществ в гелях	111
	5

## ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА

Книга Г. Гениша, перевод которой предлагается вниманию читателей, — первая монография, посвященная выращиванию монокристаллов в гелях.

Старый метод кристаллизации в гелях, которым было выполнено в конце прошлого и первой трети нашего столетия немало работ, связанных с решением минералогических и химических задач, приобретает новую жизнь в связи с его использованием для получения монокристаллов. Естественно прежде всего спросить: какое место кристаллизация в гелях может занять среди других методов выращивания монокристаллов из водных и гидротермальных растворов, из растворов в расплавленных солях, из расплавов и из газовой фазы, словом, среди всего арсенала методов, для которых разработана разнообразная, совершенная и тонкая аппаратура для регулирования и поддержания постоянных условий роста кристаллов? Это место определяется прежде всего тем, что кристаллы в гелях выращиваются, как правило, при комнатных температурах. Питание поверхности кристалла осуществляется диффузией раствора через гель, насыщенный другим компонентом, и так как скорость реакции и диффузии слабо зависят от температуры, отпадает необходимость в ее понижении, и в термостатировании. Таким образом кристаллизация в геле аппаратно наиболее проста, по крайней мере в существующей в настоящее время форме.

Вторая положительная особенность метода — возможность постоянного визуального наблюдения за процессами возникновения и формирования кристаллов, за образованием в них неоднородностей. Эта возможность, отсутствующая в ряде методов, позволяет своевременно вмешаться в ход опыта, прекратить его или изменить

условия и сделать ряд обоснованных выводов о влиянии тех или иных воздействий на процессы роста кристаллов.

К отрицательным сторонам кристаллизации в гелях принадлежат, с одной стороны, относительная медленность роста кристаллов (как правило, сроки измеряются днями и неделями) и, с другой стороны, невозможность в настоящее время получить с ее помощью большие кристаллы. Размеры кристаллов, выращиваемых в гелях, колеблются от долей миллиметра до 2—3 см, редко переходя за этот предел.

Вместе с тем развитие работ по применению монокристаллов и совершенствование методики изучения их физических свойств привело к расширению фронта поисков новых кристаллов и снизило требования к их величине как для исследований, так и для новых применений, по крайней мере первоначальных. Медленность роста в гелях также несколько компенсируется возможностью одновременного проведения многих опытов благодаря компактности и простоте оборудования. Кроме того, следует заметить, что работы над получением новых относительно крупных кристаллов вообще очень сложны и длительны. Сошлемся на гидротермальный метод. Специалисты делят кристаллизацию этим методом на три ступени в зависимости от величины кристаллов, получаемых в результате исследовательской работы: первая — получение кристаллов величиной 1,5—2 мм, вторая — получение кристаллов 5—7 мм и третья — выращивание кристаллов более 10 мм. Трудности работы, по их мнению, возрастают в 100 раз при переходе в каждую последующую ступень. Это мнение, на наш взгляд, близко к истине и для многих других методов выращивания кристаллов.

Одним из самых мощных воздействий, позволяющих снизить температуру кристаллизации и избежать разложения веществ и полиморфных переходов — этих наиболее трудных барьеров для работ по выращиванию, — является химическая реакция. Она лежит в основе многих методов получения кристаллов, но ее возможности снижения температуры кристаллизации далеко еще не исчерпаны. Природа показывает, что кристаллы горного хрусталя и кальцита способны расти при низких температурах, но для реализации подобных возможностей необходимо доставлять питание к растущей поверхности кристалла медленно с помощью подходящей химической

реакции и при невысоких температурах. Именно такое положение реализуется при выращивании в гелях.

В гелях уже и теперь можно вырастить большой ассортимент кристаллов, в том числе и таких тугоплавких, как, например, шеелит ( $\text{CaWO}_4$ ), сложных по составу и структуре, как цеолиты (правда, микроскопические), фосфаты металлов, кальцит, сульфид сурьмы ( $\text{SbSI}$ ), галенит, сфалерит, а также триглицинсульфат, и много других трудных для выращивания кристаллов. В процессе роста можно проводить и даже варьировать легирование кристаллов.

Остановимся теперь на главной специфике выращивания кристаллов в гелях. Она заключается в устранении концентрационных потоков, а главное — их суммирования в более мощные струи притока и оттока, создающих систему неравномерного питания его растущей поверхности, — главную, как указывал С. Вейберг, ученик Г. В. Вульфа, причину возникновения неоднородностей [1]. В гелях остается один путь питания кристалла — диффузия, и кристалл растет чистым в таких условиях, в которых без геля он стал бы неоднородным. Рост в геле напоминает в этом отношении рост из расплава в слабом магнитном поле [2], устраняющем зонарное строение, т. е. периодическое включение примесей вследствие торможения движения частиц расплава поперек силовых линий магнитного поля. Любопытно, что такой же эффект, как рост в геле, дает рост в тонком порошке, достаточно рыхлом, чтобы сохранить возможность диффузии.

Эта особенность роста в геле настолько важна, что, на наш взгляд, не исключает его применения и при высокотемпературной кристаллизации, например в гидротермальных процессах.

Существенно также, что при выращивании в гелях устраняется необходимость подвешивания затравочных кристаллов. Кристалл растет во взвешенном состоянии.

Особо следует остановиться на вопросе о захвате геля растущим кристаллом. Нахождение чистых кристаллов гипса, выросших в глинах, раздвигаемых кристаллизационным давлением, показывает, что возможен рост без такого включения. С другой стороны, кристаллы кварца, выращенные нами в геле кремнекислоты, обнаруживали голубую опалесценцию, сходную полностью с опалесценцией самого геля. Подобные кристаллы находят и в при-

роде [3]. Это свидетельствует о том, что и в природе гель играл определенную роль в переносе  $\text{SiO}_2$  и в образовании кристаллов кварца. Этот вопрос представляет существенный интерес для минералов. Кальцит, как показано Генишем (стр. 68), захватывает силикатный каркас геля, оставляя его более или менее неизменным. По-видимому, возможность захвата геля растущим кристаллом определяется, с одной стороны, пересыщением (при большом пересыщении захват более вероятен), а с другой, величиной свободной поверхностной энергии на контакте кристалл — гель. Если эта энергия мала, как в случае роста кристаллов кварца, то включение облегчается.

Методика выращивания кристаллов в гелях еще во многом будет совершенствоваться. Нам представляется, что было бы интересно проследить влияние на рост кристаллов вибрации, комбинирования растворения с ростом путем создания двухзонных проточных систем, различных приемов ускорения диффузии.

В заключение хотелось бы остановиться на общей специфике работ по выращиванию кристаллов. В них соединяются две стороны: практическая — получение кристаллов для новой техники — и научная — обнаружение новых закономерностей формирования совершенных кристаллических индивидуумов. Необычайная чувствительность к условиям кристаллизации морфологии кристаллов как внешней (макроморфологии), так и внутренней (главным образом микроморфологии), а также скульптуры граней, в которой проявляется их взаимосвязь, делает чрезвычайно интересным и практически важным проследивание этой связи в каждом отдельном случае.

Наиболее простая морфология конечных внешних форм кристаллов и бедная внутренняя морфология соответствуют наиболее высокой степени совершенства кристаллов. Отклонение от простоты в каждый момент и в каждой точке роста кристаллического индивидуума — это одно из малых звеньев его истории, зафиксированной самим кристаллом и однозначно связанной с теми или иными факторами, из которых слагаются не только общие (макроскопические, суммарные), но и мгновенные и локальные условия роста.

Прочсть эту историю, хотя бы в ее главных чертах, от одного кристалла к другому в последовательной цепи опытов, направленных на отыскание «оптимальных» на

данной стадии условий выращивания, обеспечивающих воспроизводимое получение однородных кристаллов нужных размеров, — такова задача исследователя, работающего в привлекательной, но и сложной области роста и выращивания кристаллов.

Эту работу, во многом кристаллографическую, ведут не только специалисты кристаллографы, но и химики, физики, физико-химики, инженеры, обогащая учение о росте кристаллов установлением новых и важных закономерностей.

Умение прочесть эту историю позволяет корректировать работу по росту кристаллов и вознаграждается повышением их совершенства. Только выяснение и устранение (последнее можно сделать лишь с помощью разработки соответствующих технических приемов) главных причин возникновения несовершенств, а иногда и медленности процесса роста позволяет добиться воспроизводимого и достаточно быстрого получения однородных кристаллов необходимой величины. Кристаллизация в гелях представляет новую область для этих работ.

Обращаясь в заключение непосредственно к книге Г. Гениша, можно сказать, что автор ее выполнил очень полезную работу, собрав и представив в этой книге весь материал по кристаллизации в гелях. Мы надеемся, что ее перевод поможет развитию новых полезных и перспективных работ по этому виду выращивания монокристаллов.

В заключение выражаю сердечную благодарность профессору Г. Генишу за большое внимание к русскому переводу, выразившееся в присылке замечаний и исправлений к тексту.

*Н. Н. Шефталъ*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Вейберг С., Труды о-ва естествоиспытателей Варшавск. ун-та, секц. физ., вып. 2, 1897.
2. U t e c h Н. Р., F l e m m i n g s М. С., Proc. Intern. Conf. on Crystal Growth, Pergamon Press, 1967; русский перевод: сб. «Проблемы роста кристаллов», изд-во «Мир», 1968, стр. 236.
3. Леммлейн Г. Г., Князев В. С., *Изв. АН СССР*, сер. геол., № 4, 99 (1951).
4. Шефталъ Н. Н., сб. «Рост кристаллов», изд-во «Наука», 5, 34 (1965).

## 1. ИСТОРИЯ И СУЩНОСТЬ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ГЕЛЯХ

### 1.1. Введение

Не нова истина, что успехи наук, изучающих твердое тело, решающим образом зависят от наличия монокристаллов. Именно этим объясняется, что на разработку методов их выращивания было затрачено много труда и старания.

Достижения современных кристаллографов-ростовиков в отношении размеров, чистоты и совершенства выращенных кристаллов на самом деле огромны. От этих достижений в настоящее время зависит качество продукции многих отраслей промышленности. В такой же зависимости стоят и исследователи новых материалов и тогда, когда они изучают кристаллы для конкретных применений, и тогда, когда они уточняют наши представления о природе твердого состояния.

Так или иначе в последние годы большое число новых материалов было выращено в виде монокристаллов; одни получались относительно легко, другие требовали длительного и кропотливого исследования. И все-таки еще многие вещества не поддаются выращиванию современными методами, и их ни разу не удавалось получить в монокристаллах. Некоторые кристаллы удалось вырастить обычными методами, однако либо размеры, либо степень их совершенства оказались неудовлетворительными. Проблема выращивания таких кристаллов предоставляет широкое поле деятельности и для профессионального кристаллографа-ростовика и для талантливого любителя. Поэтому новые и необычные методы выращивания кристаллов — этих прекрасных произведений природы и лаборатории — вызывают большой интерес и за пределами круга профессиональных ученых.

В период с 1930 по 1960 г. на фоне общего бурного развития науки интерес к методам кристаллизации в гелях в значительной степени упал. До этого, начиная с конца прошлого столетия и вплоть до 20-х годов нынешнего, эти методы пользовались широкой популярностью. Наибольший интерес вызывало образование колец Лизеганга. Лизеганг, работая в области коллоидной химии и фотографии, исследовал химические реакции в гелях [1—3]. Стеклянную пластинку он покрывал слоем желатины, пропитанной хроматом калия, и затем наносил на него каплю нитрата серебра. В результате образовывался хромат серебра в виде серии четких, очень регулярных концентрических колец. Прерывистый характер осадка, его геометрические особенности и условия возникновения немедленно стали объектом интенсивных, хотя и не вполне успешных, исследований<sup>1</sup>. Кольца Лизеганга привлекали внимание ряда известных ученых — Оствальда [4], Релея [5], Дж. Томсона [6], который занимался также проблемой периодических осадков.

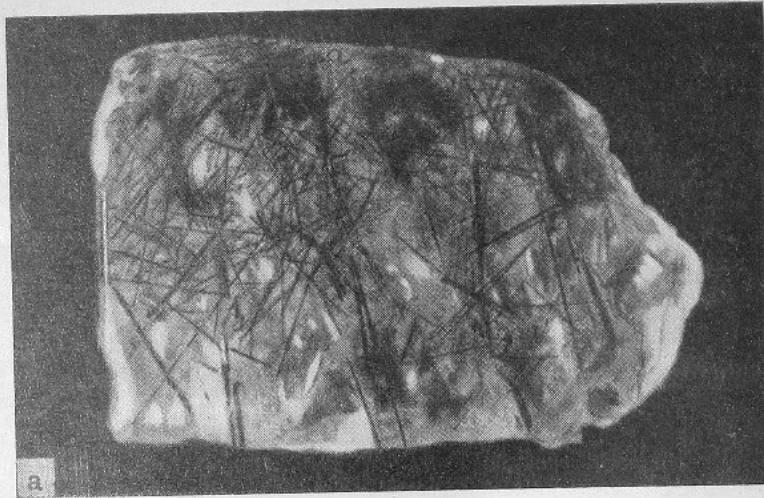
Кольца Лизеганга вызывали интерес в основном из-за своего загадочного происхождения, а отчасти и потому, что напоминали определенные структуры, встречающиеся в природе (например, полосчатость агата). Эти кольца часто были образованы псевдоаморфным материалом. Впоследствии ввиду легкости рентгенографической идентификации соединений более желательным оказалось получение микрочастичек осадков. Иногда образовывались и более крупные, размером несколько миллиметров, кристаллы. Однако систематического поиска условий, обеспечивающих рост крупных кристаллов, не проводилось. Современные исследования процессов кристаллизации в гелях, напротив, ставят своей принципиальной целью получение именно крупных кристаллов. Одно из ранних высказываний Фишера и Симона [7] о том, что «гели представляют собой прекрасную среду для выращивания кристаллов почти любого вещества в абсолютно управляемых условиях», служит ярким примером чрезмерного оптимизма, далекого от реализации и к настоящему моменту.

<sup>1</sup> Объяснение колец Лизеганга см. А. В. Шубников, «Как растут кристаллы», Изд-во АН СССР, 1935, стр. 144.

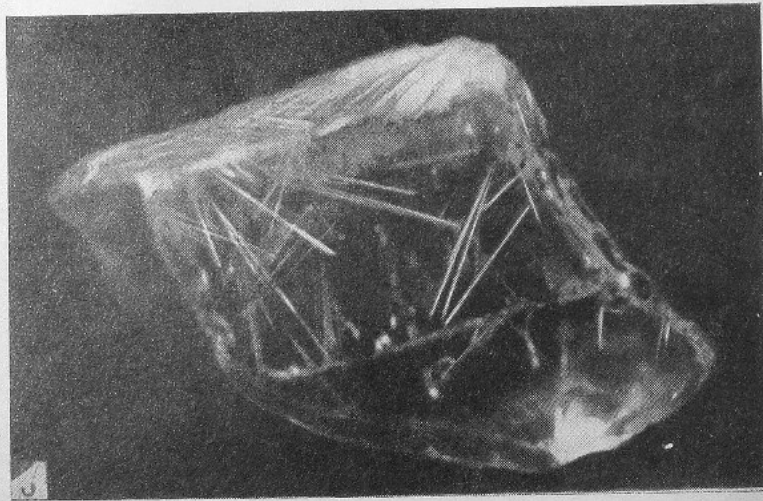
Эксперименты с гелями на ранней стадии исследования стимулировались в значительной степени интересами геологов, которые полагали, что весь природный кварц одно время представлял собой гидрогель кремневой кислоты, или силикагель<sup>1</sup>. Прослойки белого студнеобразного кремнезема, пока еще не затвердевшего посредством дегидратации, и на самом деле были обнаружены при прокладке Симплонского туннеля [9]. Известно также, что в силикагеле, нагреваемом при высоких давлениях водяного пара в присутствии минерализаторов, образуются микроскопические кристаллы кремнезема [10]. Обнаруживаемые в кварце инородные кристаллические включения могли образоваться путем кристаллизации в гелях. Таким образом, методы кристаллизации в гелях, по-видимому, обеспечивают возможности для исследований в области «экспериментальной минералогии» [11]. На фиг. 1.1 показаны типичные природные кристаллы — иглы турмалина и рутила в монокристаллах кварца. Сначала, очевидно, должны были образоваться иглы, однако к настоящему времени геологи и минералоги уже отказались от мнения, будто монокристаллы кварца произошли из геля; более вероятной представляется гидротермальная кристаллизация<sup>2</sup>. Мало что известно о вязкости гидротермальной среды в исходных условиях кристаллизации, однако разумно было бы предположить, что иглы турмалина и рутила росли в такой среде, которая была хотя и жидкой, но довольно вязкой. Такое мнение основывается на представлении, что гель сам по себе хотя и благоприятен, но не необходим для кристаллизации игл турмалина и рутила. Относительно общей роли гелей в геологии было опубликовано много работ еще в начале нынешнего столетия [12, 13]. Рассматриваемая здесь проблема относится не только к кварцу: существует множество примеров роста кристаллов в других вязких средах, как природных [14], так и искусственных. Среди нежелательных проявлений этого процесса укажем на

<sup>1</sup> Здесь и в дальнейшем гидрогели кремневой кислоты для краткости будем называть просто силикагелями; в тех же немногих случаях, когда речь будет идти об обезвоженном гидрогеле кремневой кислоты, мы воспользуемся термином «высушенный силикагель». — *Прим. перев.*

<sup>2</sup> Гидротермальная кристаллизация не исключает возможности кристаллизации в геле и за счет геля. — *Прим. ред.*



а



Ф и г. 1.1. Кристаллизация в природе: игольчатые кристаллы турмалина (а) и рутила (б) в кварце.

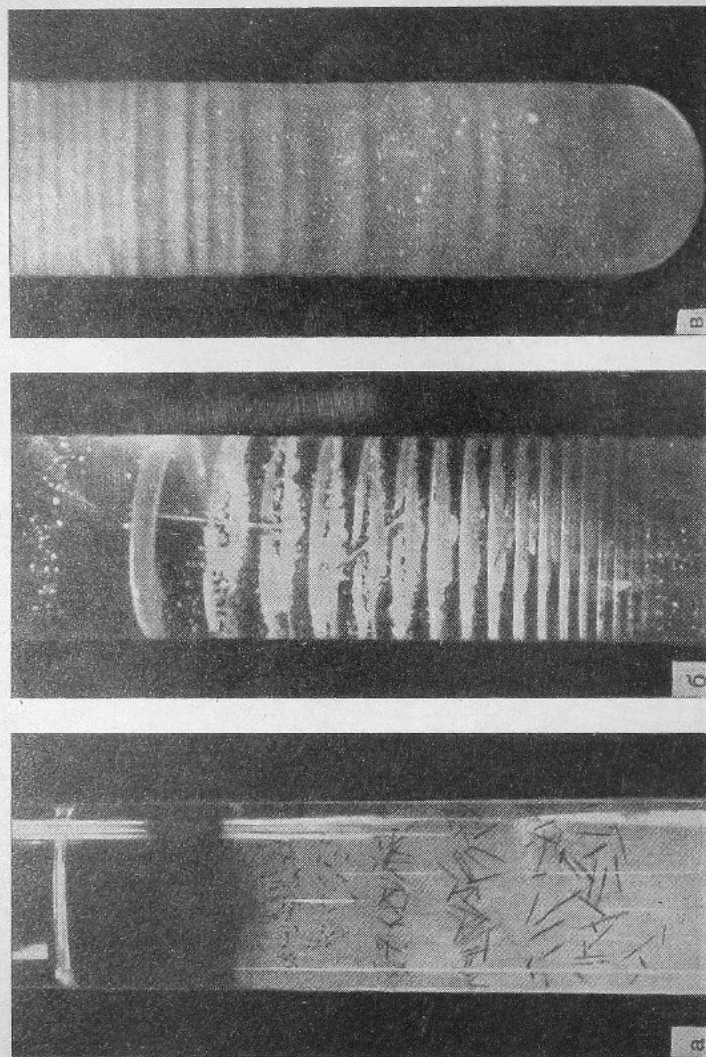
случайный рост кристаллов в пищевых и технических продуктах: льда в мороженом, тартратов в сыре, серы в резине [15], солей цинка в сухих элементах. Упомянем также о росте кристаллов тиомочевины в соединительных тканях и костях организма человека. Таким образом, рамки рассматриваемой проблемы значительно шире, чем принято обычно считать. Отдаленно она связана также с процессами, протекающими в фотоэмульсиях.

## 1.2. Ранние работы

В ранних работах (до 1930 г.) была собрана масса эмпирических данных по кристаллизации в гелях, однако в большинстве своем эти работы были слишком неточны и несистематичны. Тем не менее часть этих исследований представляет интерес и поныне, поскольку они носят характер «доказательств существования», иллюстрируя по крайней мере часть того, что вообще может быть выполнено, и подводя к новым сериям экспериментов.

Среди неутомимых энтузиастов назовем Хачека [16], который работал главным образом с гелями на основе желатины (5—20%-ный раствор) и агар-агара (1—5%). Он впервые систематически изучил распределение частиц по размерам в длинной серии колец Лизеганга. Между прочим, он отметил, что в кольцевых системах, полученных диффузией карбоната натрия в гели, насыщенные хлоридом бария, иногда в промежутках между смежными кольцами развиваются отдельные, хорошо образованные кристаллы  $\text{BaCO}_3$  длиной до 1,5 мм [17]. Впоследствии неоднократно демонстрировалось, что кольца Лизеганга сами могут быть составлены кристаллами заметных размеров (фиг. 1.2, а). Даже когда кристаллов не видно, кольцевые системы могут быть очень сложными, как, например, две сосуществующие периодические структуры, показанные на фиг. 1.2, б. Кристаллы дихромата серебра, дихромата, хромата, хлорида, иодида и сульфата свинца, а также сульфата кальция и кремнийфторида бария были выращены Хачеком. Кроме того, впервые именно он отметил, что обычно кристаллы растут лучше в гелях кремневой кислоты, нежели в гелях желатины или агар-агара. Еще раньше кристаллы иодида свинца выращивал во фруктовых желе Мэрридж [18]; в этой публикации эксперименты впервые описаны тщательно.





Ф и г . 1.2. Кольца Лизеганга.  
 а — система с бихроматом серебра; б — система с фосфатом кальция; в — система с золотом.

Принято считать, что реагенты могут диффундировать в гель и, наоборот, что гели способны путем диализа освобождаться от избытка реагентов или нежелательных продуктов реакции. Такие эксперименты проводились Холмсом [19]: он воспользовался процессом диализа для обработки гелей в U-образных трубках с целью удаления избытка реагентов, которые могли бы препятствовать взаимодействию двух диффундирующих компонентов. Холмс, кроме того, выращивал монокристаллы меди и золота диффузией восстановителя в гели, насыщенные соответствующими солями. Еще раньше подобные эксперименты проводил Хачек, однако Холмс утверждал, что его «результаты превосходят все ранее описанные», хотя он при этом и не сопоставлял размеры выращенных кристаллов. Оба эти экспериментатора исследовали также влияние не участвующих в основной реакции добавок, например глюкозы, мочевины и траганта, на рост кристаллов. Холмс, а также Дэвис [20] отметили, что на реакции в гелях может иногда влиять свет, в особенности коротковолновое ультрафиолетовое излучение. Холмс использовал щелочные гели для получения закиси меди, однако конечный продукт всегда был аморфным.

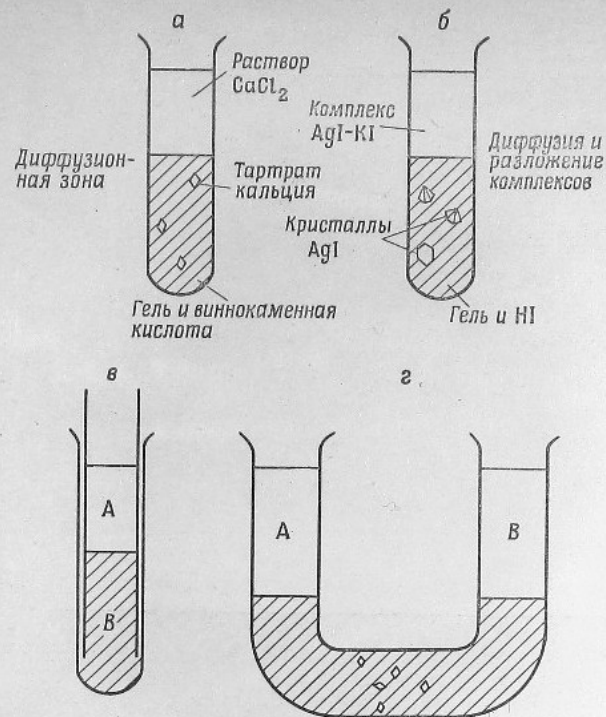
Один из наиболее важных ранних экспериментов принадлежит Дришеру [21], который задался целью объяснить роль капиллярной структуры геля. Для этого вместо обычных гелей он использовал мелкий песок или даже одиночную капиллярную трубку; оказалось, что и в таких системах можно получать кристаллы. С той же целью Холмс впоследствии экспериментировал с порошкообразным сульфатом бария и окисью алюминия. Строго говоря, эти эксперименты ничего не дали для понимания природы гелей, они только подсказали условия, благоприятные для образования монокристаллов.

Исчерпывающий обзор ранних работ по структурам гелей дал Ллойд [22]. Проблемы структуры и классификации гелей горячо обсуждались в двадцатые и более ранние годы [23]. В последующие же приблизительно сорок лет работы по кристаллизации в гелях были преданы забвению, пока этот метод вновь не привлек внимание исследователей под влиянием возросшего интереса к материалам с необычными свойствами, а также — возможно, еще в большей степени — благодаря интересу к методам кристаллизации при комнатных температурах. За указанный

период затишья гораздо больше внимания уделялось кольцам Лизеганга, о чем красноречиво свидетельствует обширная, содержащая более 600 наименований, библиография Штерна [24]. Несколько прекрасных цветных фотографий, иллюстрирующих образование колец Лизеганга, опубликовано Курцем [25].

### 1.3. Основные методы роста

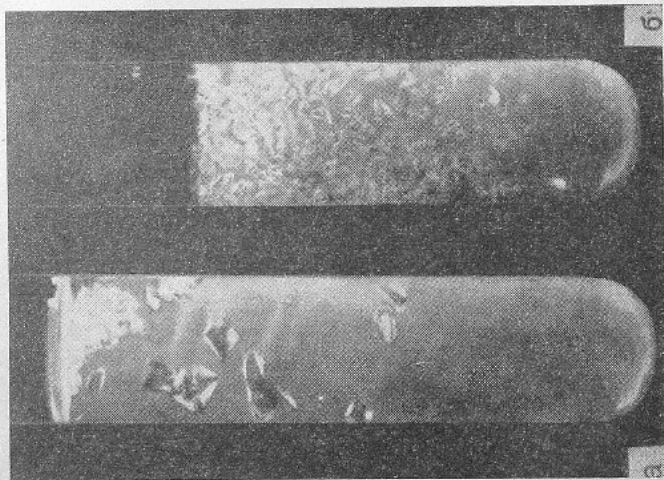
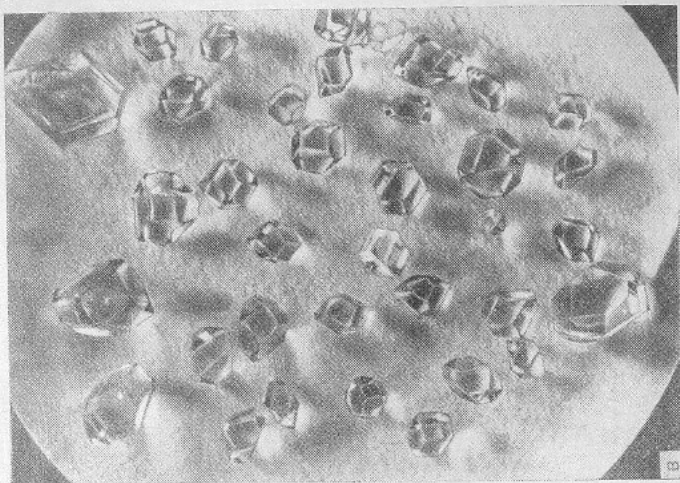
На первый взгляд метод кристаллизации в гелях чрезвычайно прост, однако сейчас уже ясно, что физические и химические процессы, определяющие его конечный результат, довольно сложны. Первый вариант метода, часто используемый для простейших демонстраций [26], заключается в том, что из продажного (технически чистого) жидкого стекла готовят гидрогель с удельным весом около  $1,06 \text{ г/см}^3$ . Затем жидкое стекло смешивают с равным объемом раствора кислоты концентрацией около одного моля (1 М) и дают образоваться гелю. Этот процесс сложным образом зависит от концентрации силиката и степени кислотности добавляемого раствора (см. гл. 2). Жидкое стекло следует добавлять в кислоту по каплям, постоянно перемешивая раствор. Этот прием позволяет избежать чрезмерных локальных концентраций ионов, которые могли бы вызвать преждевременное гелеобразование и сделать окончательный гель неоднородным и мутным. При соблюдении указанных условий однородный гель обычно образуется за 24—36 ч, после чего гель оставляют еще на 12 ч, чтобы он отстоялся. После этого верх геля можно наливать любой другой раствор, причем поверхность его не нарушается (фиг. 1.3, а). Этот раствор питает реакцию одним из компонентов, препятствуя в то же время высыханию геля. Чтобы избежать повреждения поверхности геля, питающий раствор следует добавлять по каплям из пипетки, направляя их на боковую стенку пробирки. Если гель содержит винную кислоту, а вторым реагентом служит приблизительно 1 М раствор хлористого кальция, то спустя некоторое время в геле образуются слабо растворимые кристаллы тетрагидрата виннокислого кальция (тарtrate кальция). Приблизительно через час вблизи поверхности геля обычно уже удается обнаружить первые кристаллы. В дальнейшем в нижней части столба геля образуются хорошие кристаллы, достигающие за



Фиг. 1.3. Основные методы кристаллизации в гелях.

неделю средних размеров (около 8 мм). Иногда они бывают более крупными, но обычно и менее совершенными. Скорость роста кристаллов зависит от выбранных концентраций, а время, за которое кристаллы становятся видны невооруженным глазом, может составлять от нескольких часов до нескольких суток. Если концентрация кислоты чрезмерно высока, то могут образоваться кристаллы виннокислого натрия в виде длинных прозрачных игл.

Технически чистое жидкое стекло не имеет фиксированного и точно известного состава; кроме того, оно обычно содержит нежелательные примеси. Поэтому лучше использовать химически чистый метасиликат натрия. Для приготовления исходного раствора смешивают 244 г метасиликата  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и 500 мл дистиллирован-



Ф и г. 1.4. Рост кристаллов тартрата кальция в гелях. а — умеренное зародышеобразование; б — чрезмерное зародышеобразование; в — кристаллы тартрата кальция, выращенные в геле.

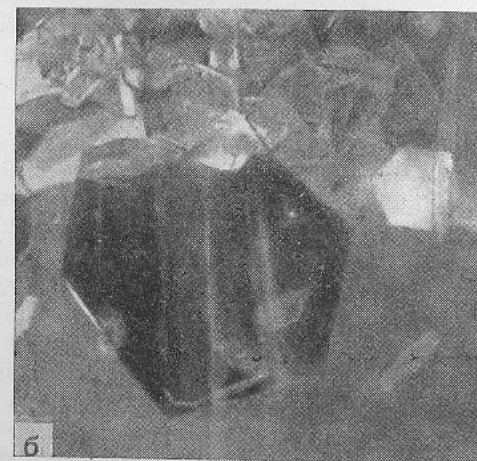
ной или деионизованной воды. Этот раствор следует по возможности защищать от контакта с атмосферой, чтобы избежать поглощения им углекислого газа [27]. Наиболее воспроизводимые результаты получаются, естественно, в тех случаях, когда гели выдерживают в термостатированных условиях, например между комнатной температурой и  $45^{\circ}\text{C}$ , хотя на практике высокая степень температурной стабильности, по-видимому, не обязательна. Таким образом, удается выращивать кристаллы довольно высокого оптического совершенства (фиг. 1.4). Факторы, определяющие максимальный размер и степень совершенства кристаллов, подробнее будут рассмотрены в разд. 3.2 и 4.5. Как правило, чем плотнее гель, тем ниже качество выращенных кристаллов. С другой стороны, в гелях пониженной плотности кристаллы растут слишком медленно и, кроме того, такие гели механически нестабильны. Практически не имеет смысла кристаллизовать в гелях удельным весом менее  $1,02\text{ г/см}^3$ .

Для выращивания одного и того же кристалла могут быть использованы системы с разными наборами параметров. Так, кристаллы тартрата кальция можно выращивать не только с помощью  $\text{CaCl}_2$ , но также и любой другой растворимой соли кальция, например его ацетата. Однако процессы с разными солями протекают по-разному, поскольку растворы одинаковой концентрации имеют разные значения pH; и хотя исходное pH может быть должным образом подобрано, последующие изменения этого параметра нелегко измерять и регулировать. Используя различные кислоты и соли металлов, можно вырастить (с переменным успехом) множество других кристаллов. Среди кристаллов, которые хорошо растут в гелях, назовем следующие: тартраты аммония, меди, кобальта, стронция, железа и цинка, оксалаты кадмия и серебра, вольфрамат кальция, иодид свинца, сульфат кальция, кальцит и арагонит, сульфиды свинца и марганца, металлические свинец, медь, золото и многие другие. Вовсе не обязательно, чтобы второй реагент был в виде раствора. Так, можно использовать газообразные реагенты при различных давлениях; тем самым появляется возможность расширения температурной области, в которой могут проводиться эксперименты. Сам гель не обязательно должен быть кислым [28, 19], а основу его не обязательно

но должен составлять метасиликат натрия; может быть использован, например, силикагель разных марок, а также гели агар-агара, хотя обычно и с худшими результатами. Некоторые фирменные силикагели почти или вовсе не содержат натрия, что в принципе должно быть достоинством, поскольку натрий является примесью и в основной реакции участия не принимает. С другой стороны, до сих пор не проводилось систематических сравнительных исследований гелей с идентичными структурами, но с различным содержанием натрия, и вопрос о роли натрия остается нерешенным. В серии ранних экспериментов по кристаллизации иодида и бромиды свинца Фишер [29] установил, что присутствие натрия благоприятствует росту крупных кристаллов.

Образование кристаллов тартрата кальция, как уже указывалось, являет собой пример процесса с участием сильной кислоты в качестве (нежелательного) продукта реакции, и, конечно же, не все процессы относятся к этому типу. Например, рост кристаллов иодида свинца не сопровождается образованием кислоты. В типично демонстрационном опыте исходный раствор метасиликата натрия (7,5 мл) разбавляют равным количеством воды. Затем медленно добавляют при постоянном перемешивании 15 мл 2 М раствора уксусной кислоты и 6 мл 1 М раствора ацетата свинца; смеси дают отстояться и поверх геля заливают 20 мл 0,75 М раствора иодида калия. Высококачественные, хотя и тонкие, гексагональные пластинки  $PbI_2$  в поперечнике около 8 мм (а иногда и больше) вырастают примерно за три недели при температуре  $45^\circ C$ . Более низкие температуры (например,  $20^\circ C$ ) благоприятствуют утолщению пластинок ценою уменьшения их диаметра. Кристаллы толщиной до 3 мм были выращены Дуганом [30] (см. также разд. 5.1). Если растворы, предназначенные для кристаллизации  $PbI_2$  (или иных веществ) хранить длительное время, то вследствие образования двойных солей [29, 31] с ними могут произойти различные превращения.

Из других соединений свинца до сих пор получали еще сульфид (в гелях с кислым ацетатом свинца, залитых раствором, который содержит ионы серы). Бреннер и сотр. [32] для этой цели использовали разбавленные (0,1 М) растворы тиоацетамида. Это соединение выделяет серу при реакции с кислотой, которая диффундирует из



Ф и г. 1.5. Кристаллы  $PbI_2$  и  $PbI(OH)$ .  
 а—кристаллы  $PbI_2$ , выращенные в обычном процессе; б—кристаллы  $PbI_2$ , выращенные в процессе с программированием концентрации раствора;  
 в — кристаллы  $PbI(OH)$ .

геля. Были получены кубические кристаллы размером более 1 мм. Мерфи и Бохэнди [33] использовали в качестве источника серы раствор  $\text{Na}_2\text{S}$  и получили более мелкие кристаллы (~0,5 мм по ребру).

Как тартрат кальция, так и иодид свинца выращивают в первоначально кислых гелях, однако система с  $\text{PbI}_2$  в процессе кристаллизации становится все более щелочной. Гидроксид свинца  $\text{PbI}(\text{OH})$  представляет собой пример кристалла, который может быть (а в действительности и должен быть) выращен в гелях, щелочных с самого начала процесса (см. также разд. 3.4 о росте кальцита и других карбонатов). В этом случае с помощью  $\text{KI}$  растворы метасиликата натрия и уксусной кислоты доводят до  $\text{pH} = 8$  и предоставляют им коагулировать с образованием геля. Ацетат свинца в дальнейшем диффундирует в гель из налитого поверх геля раствора, при этом всю систему выдерживают при температуре  $40^\circ\text{C}$  или выше [28]. В результате такого эксперимента образуются кристаллы с поперечным сечением порядка  $1\text{ мм}^2$  и длиной до 5 мм. Они прозрачны, светло-желтого цвета и легко отличаются от более оранжевых гексагональных пластинок  $\text{PbI}_2$ , с которыми они одновременно образуются в некоторых кристаллизационных системах (фиг. 1.5).

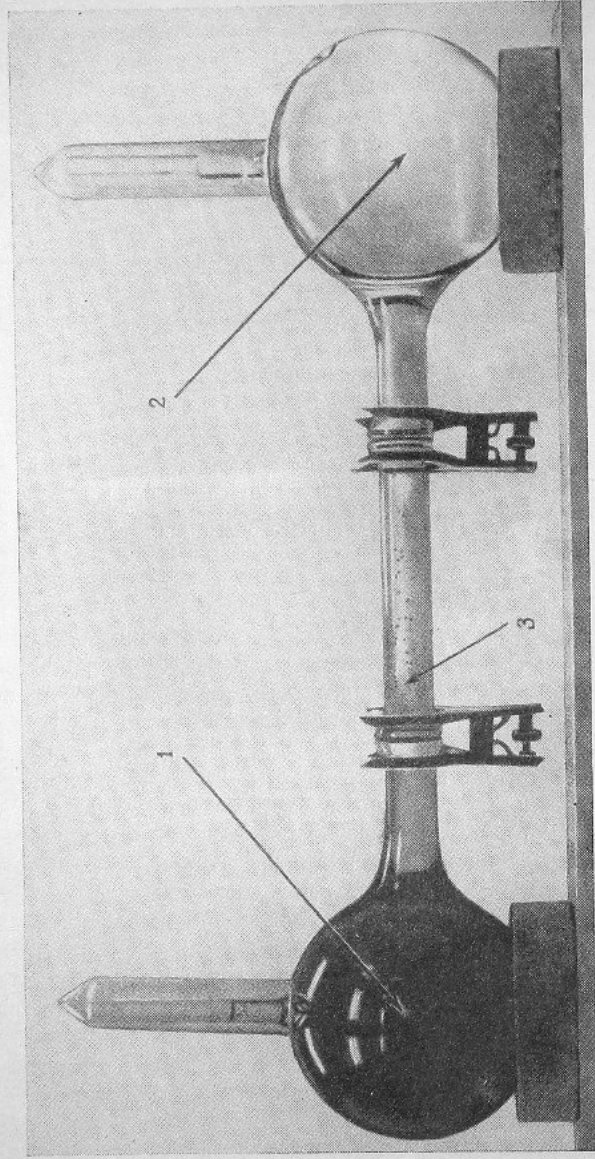
В описанных выше процессах на гель как электролит можно воздействовать приложением электрического поля, однако, насколько известно, никаких практических преимуществ такой прием не обеспечивает. Из смеси реагентов можно выращивать смешанные кристаллы; легированные кристаллы, вообще говоря, могут быть получены введением небольших добавок либо в самый гель, либо в налитый поверх него питательный раствор (см. ниже, а также разд. 3.4). Наконец, заменяя в питательном растворе одну соль металла другой, иногда удается приготовить гетеропереходы между изоморфными соединениями.

В описанных выше методах гели используются в качестве реакционной среды, в которой происходит химический синтез кристаллизуемого материала. В одном из новых вариантов, предложенном впервые О'Коннором и сотр. [34, 35], при выращивании кристаллов хлористой (т. е. одновалентной) меди исходный материал вначале переводили в комплекс с помощью другого реагента ( $\text{HCl}$ ) и лишь затем позволяли ему диффундировать в гель, не содержащий «активных» реагентов. По мере разбав-

ления раствора комплекс разлагался, причем возникали высокие пересыщения, необходимые для роста кристаллов. Кристаллы хлористой меди представляют интерес как потенциальный материал для модуляции лазерного излучения на основе поперечного электрооптического эффекта [36]. Кристаллы этого соединения обычно выращивают из расплава, однако при охлаждении расплава от точки плавления ( $422^\circ\text{C}$ ) возникают сильные термические напряжения. Кроме того, при температуре  $407^\circ\text{C}$  это соединение испытывает фазовое превращение из структуры вюрцита в структуру сфалерита. Структура сфалерита как раз и есть желаемая форма, но, однако, из-за указанного превращения процесс охлаждения существенно осложняется.

С учетом этих трудностей метод выращивания в гелях имеет очевидные преимущества. Первые эксперименты, описанные Армингтоном и сотр. [37], проводились в пробирках диаметром 2 см с гелями, содержащими соляную кислоту и имеющими  $\text{pH} = 5$ . Поверх геля заливали 15 мл насыщенного раствора  $\text{CuCl}$  различной кислотности. Значение  $\text{pH} = 5$  оказалось оптимальным. Приблизительно за три недели вырастили тетраэдрические кристаллы. Как и в случае тартрата кальция, существует тенденция, особенно при  $\text{pH} \geq 6$ , к расщеплению растущего кристалла, в результате чего происходит нежелательный рост многочисленных микрокристаллов. В ходе таких экспериментов, проводимых в пробирках, гелевая среда со временем становится все более кислой и кристаллы, образовавшиеся на ранней стадии диффузионного процесса, в дальнейшем часто растворяются вновь.

Было описано также несколько экспериментов с U-образными трубками, применение которых, однако, не дало сколько-нибудь положительных результатов, за исключением тех случаев, когда использовались резервуары, обеспечивающие постоянство концентрации питающего раствора. Наилучшие результаты были получены [38] в системах, которые не только содержали такие резервуары, но в которых еще и обеспечивалась, в противоположность U-образным трубкам, одинаковость диффузионного пути в гели по сечению трубки (фиг. 1.6). В такой установке, кроме того, облегчается операция удаления геля для извлечения кристаллов или анализа реагентов. Наконец, прямая колонка наиболее благопри-

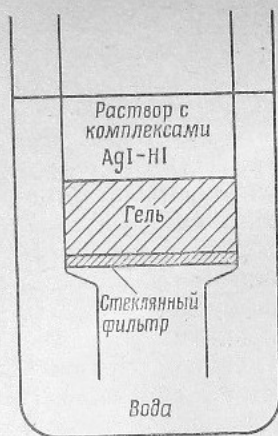


Ф и г. 1.6. Цилиндрическая кристаллизационная камера с двусторонней диффузией и с резервуарами для реагентов.

Диаметр камеры 20 мм, длина 250 мм (по лонным [38, 39]).  
1 — раствор  $\text{CuCl}_2 + \text{HCl}$ ; 2 — дистиллированная вода; 3 — колонка с гелем.

ятна для предсказания оптимальной зоны роста кристаллов, если известны их растворимость и изменение pH раствора с расстоянием. Армингтон и О'Коннор [39] продемонстрировали, каким образом можно провести такие оценочные расчеты. Благодаря тому что кристаллы достаточно малы в сравнении с поперечным сечением диффузионной колонки, расчеты хорошо согласуются с экспериментальными результатами. Использование таких резервуаров и линейной колонки позволяет вдвое увеличить размер кристаллов по сравнению с обычными пробирками. Более того, благодаря сокращению диффузионного пути в более короткой гелевой колонке процессы роста заметно ускоряются. Для управления темпом процесса разложения комплексов были разработаны специальные приемы [40]. Из множества выращенных кристаллов от 5 до 10% были оптически прозрачными. В объеме этих кристаллов совершенно не содержалось кремния, но на поверхности даже после очистки оставались небольшие его количества. Наилучшее качество очистки поверхности достигается с помощью HF (1 часть 48%-ной кислоты на 10 частей  $\text{H}_2\text{O}$ ) с последующей промывкой в соляной кислоте и ацетоне [37]. Кристаллы рекомендуется хранить в вакууме, поскольку на воздухе они могут изменить окраску вследствие образования на поверхности  $\text{CuCl}_2$ . Как отмечено в работе Торгесена и Собера [41], кристаллы хлористой меди ( $\text{CuCl}$ ) можно выращивать несколько иным путем — при взаимной диффузии растворов хлорной (т. е. двухвалентной) меди ( $\text{CuCl}_2$ ) и гидросиламинхлорида, однако этот метод пока еще не удалось довести до той же степени совершенства. Известно также [38], что подобным образом можно выращивать кристаллы бромистой меди ( $\text{CuBr}$ ), хотя до сих пор число таких экспериментов невелико.

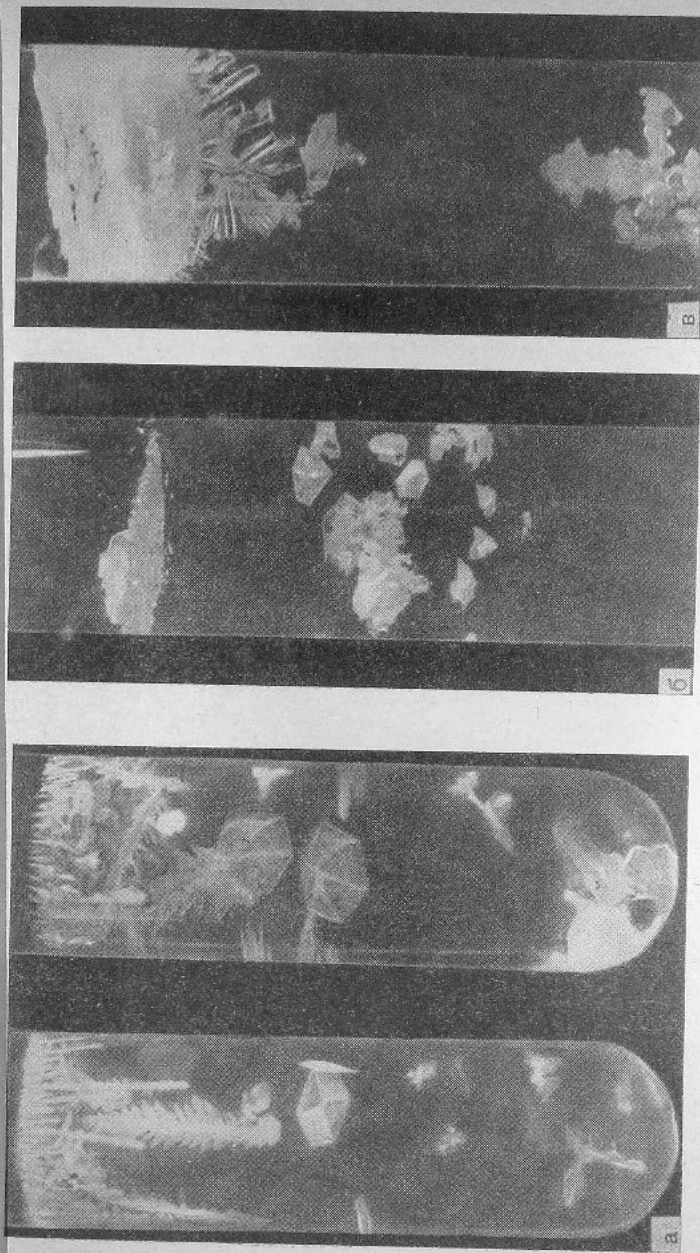
По описанной выше методике, используя иодистый калий в качестве комплексообразователя (фиг. 1.3, б), можно выращивать иодистое серебро, кристаллы которого растут обычно с большим трудом. Благодаря высокой растворимости  $\text{AgI}$  в растворе  $\text{KI}$  и быстрому снижению этой растворимости по мере разбавления раствора  $\text{KI}$  этот метод оказывается особенно эффективным. О первых успешных экспериментах по кристаллизации  $\text{AgI}$  в обычных растворах сообщили Кокрейн [42], а в гелях — Хальберштадт [43]. В последнем случае гели пригото-



Ф и г. 1.7. Система со стеклянным фильтром для двусторонней диффузии (по данным [51]).

ляли, сливая 7 мл раствора кремнекислого натрия (244 г  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 500$  мл воды), 8 мл 2 М раствора иодистого калия и 15 мл 2 М уксусной кислоты. Этой смеси давали отстояться при температуре  $45^\circ\text{C}$  в пробирке диаметром 25 мм и длиной 200 мм. После того как образовался

гель, его осторожно заливали раствором, приготовленным из 57 г иодистого серебра, 260 г иодистого калия и 250 мл воды. Этот раствор диффундировал в гель примерно в течение недели, после чего его сливали и заменяли водой. На протяжении всего этого эксперимента поддерживали температуру  $45^\circ\text{C}$ . Через несколько часов появлялись светложелтые гексагональные пластинки, которые достигали в поперечнике 10 мм. Одна сторона этих пластинок была гладкой, на другой же обнаруживались гребни, вытянувшиеся вдоль диагоналей гексагона и вдоль линий, параллельных его сторонам. Отсюда можно сделать вывод, что кристаллы растут только в одном из направлений оси *c*. По данным рентгеновского микроанализа в этих кристаллах примеси кремния, перешедшего из геля, не обнаружено (при точности анализа  $\sim 10^{-4}\%$ ), однако в определенных участках кристаллов (главным образом в углублениях между гребнями) был обнаружен калий в количестве до 6%. Более мелкие гексагональные пластинки (поперечником около 3 мм) могут быть получены несколько измененным, но ускоренным методом. В качестве кристаллизационной среды используют гели, приготовленные, как описано выше, за тем исключением, что берут менее концентрированный, чем 2 М, раствор иодистого калия или вообще чистую воду. Если этот раствор, содержащий комплексы  $\text{AgI} - \text{KI}$ , налить поверх геля, то через неделю обнаруживаются мелкие кристаллы.



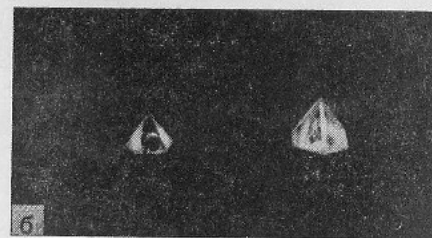
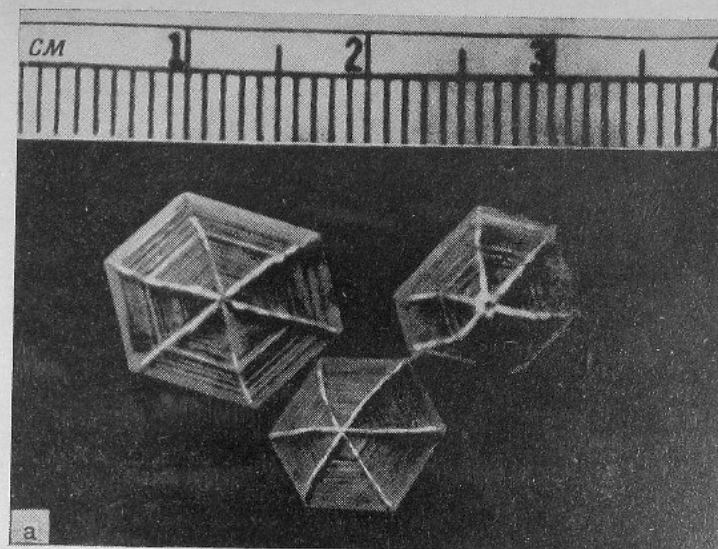
Ф и г. 1.8. Системы для выращивания кристаллов иодистого серебра. а, б—кристаллы медью не легированы; в—кристаллы легированы медью (из работ Генша и Сури, см. также [44]).

Подобные эксперименты, проведенные при комнатной температуре (около  $23^{\circ}\text{C}$ ), с гелями, первоначально не содержащими  $\text{KI}$ , дают несколько иные результаты: кристаллы растут как в геле, так и в слое воды над ним. В экспериментах Хальберштадта кристаллы в геле росли в виде совершенно прозрачных пирамид и призм размерами около  $0,05\text{ мм}$ . В то же время кристаллы, выросшие в воде, имели форму гексагональных пирамид диаметром  $5\text{ мм}$  и высотой  $5\text{ мм}$ . Они были хорошо огранены, но их скорее можно было бы назвать просвечивающими, нежели прозрачными.

В другом варианте для выращивания кристаллов  $\text{AgI}$  в качестве комплексообразователя вместо  $\text{KI}$  можно использовать  $\text{HI}$  при условии, что исключается присутствие кислорода. По причинам, которые пока остаются неясными, присутствие  $\text{HI}$  благоприятствует образованию прозрачных пирамид вместо гексагональных пластинок. Содержащий комплексы раствор можно постепенно разбавить или даже через некоторое время слить и заменить водой. Кроме того, очевидно, в случае разбавления условия для роста поддерживаются в течение более длительного времени, чем при замене раствора водой. Перед тем как заливать содержащий комплексы раствор, можно в качестве промежуточной операции налить поверх геля  $2\text{ M}$  раствор  $\text{HI}$ , который диффундирует в гель, локально понижает  $\text{pH}$  раствора и тем самым повышает растворимость  $\text{AgI}$ . Это вызывает хотя и небольшой, но все же заметный эффект уменьшения числа кристаллов, образующихся в непосредственной близости от границы раздела гель—раствор [44].

Для выращивания кристаллов  $\text{AgI}$  могут быть использованы устройства, применяющиеся для  $\text{CuCl}$  (фиг. 1.6), а также схематически показанный на фиг. 1.7 видоизмененный метод двусторонней диффузии. На фиг. 1.8 показаны системы для выращивания кристаллов  $\text{AgI}$ , а на фиг. 1.9 — некоторые из выращенных монокристаллов. Лучшие из них абсолютно прозрачны и подобны драгоценным камням. Диаметр основания этих кристаллов достигает  $5\text{ мм}$ . По сравнению с тартратом кальция кристаллы  $\text{AgI}$  представляют большой интерес как в связи с экспериментами по механизму конденсации в облаках, так и, частично, как ионные проводники.

Подобным образом Блэнк и сотр. [45], связывая  $\text{AgBr}$



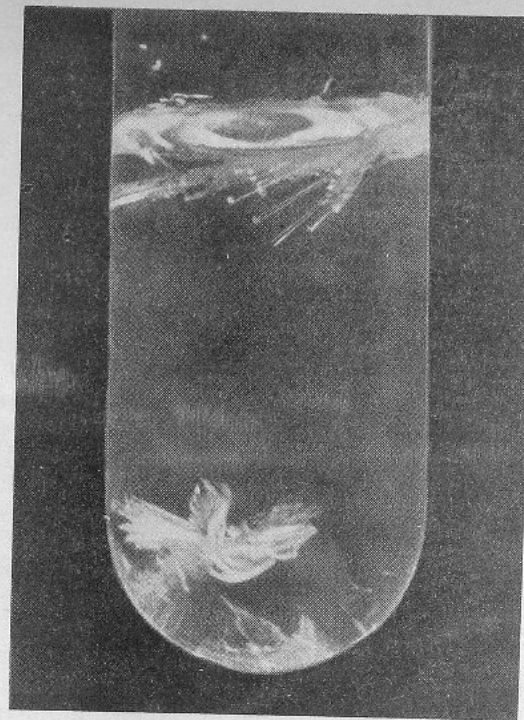
Фиг. 1.9. Кристаллы иодистого серебра, выращенные в гелях. а—гексагональные пластинчатые кристаллы, выращенные путем диссоциации  $\text{AgI-KI}$ -комплекса; б—пирамидальные кристаллы, выращенные путем диссоциации  $\text{AgI-HI}$ -комплекса. Диаметр основания  $4\text{ мм}$  (по данным [43, 44]).

в комплекс посредством  $\text{HBr}$ , а  $\text{AgCl}$  — посредством  $\text{NH}_4\text{OH}$ , выращивали кристаллы бромистого и хлористого серебра. Один из методов выращивания монокристаллов иодистого свинца также сводился к разложению комплексов (раствора  $\text{PbI}_2$  в  $\text{KI}$ ). Процесс разложения комплексов, таким образом, является гибким, эффективным вариантом метода кристаллизации в гелях, а конструктивное оформление этого процесса позволяет простым и непрерывным путем удалять продукты реакции.



Кристаллы можно также выращивать, растворяя микрорекристаллический материал, скажем, в кислоте и позволяя раствору диффундировать в гель с таким значением pH, при котором растворимость этого материала гораздо меньше. Например, кристаллы сульфоиодида сурьмы — этого важного сегнетоэлектрика — могут образовываться в концентрированной иодистоводородной кислоте, содержащей  $Sb_2S_3$ , если повышать pH раствора путем разбавления или частичной нейтрализации [46] (см. также разд. 4.4). В другом варианте в гель, содержащий кристаллизуемый материал, посредством диффузии вводят спирт. Примером может служить кристаллизация еще одного сегнетоэлектрического материала — триглицинсульфата. Это соединение хорошо растворяется в воде и гораздо меньше в спирте. Гель готовят из исходного раствора метасиликата натрия (см. выше), смешанного с равными частями растворов глицина (концентрации 14 M) и серной кислоты (2 M). После отстаивания геля налитый поверх него метиловый спирт, диффундируя в гель, приводит к образованию изометрических и игольчатых кристаллов триглицинсульфата, зачастую превосходно ограниченных и оптически прозрачных. Игольчатые кристаллы могут достигать в поперечнике около 1 мм и в длину до 1 см (фиг. 1.10). Подобный процесс кристаллизации в растворах (но без геля) использовал Нитше [48] (см. в приложении относительно роста металлических меди и свинца).

Как уже отмечалось выше, простейшая конфигурация пробирки не всегда оказывается наилучшей. Иногда полезно воспользоваться комбинацией пробирки с трубкой, как показано на фиг. 1.3, в. Гель может быть удален с помощью трубки, из которой затем его извлекают в виде сплошного столбика, выдавливая слабым напором воздуха. В других случаях желательно иметь систему с двусторонней диффузией, например в виде U-образной трубки (фиг. 1.3, г) или концентрической конфигурации. Такие устройства крайне необходимы для тех реагентов, которые мгновенно выпадают в осадок, едва лишь соприкоснувшись с раствором метасиликата натрия, еще не превратившимся в гель. Системы с двусторонней диффузией содержат больше переменных, поэтому для них несколько труднее, чем для более простых установок, подобрать оптимальные условия. В прин-



Фиг. 1.10. Рост кристаллов триглицинсульфата (по данным [47]).

ципе можно разработать системы не только с двусторонней, но и с многосторонней диффузией, например для введения примесей или для выращивания смешанных кристаллов.

Как и следовало ожидать, кристаллы, выращенные в гелях, могут быть значительно чище исходных реагентов, что можно связать с низкими температурами роста. Армингтон с сотр. [37, 49] подтвердили эффект очистки кристаллов  $CuCl$  от примесей Fe, Pb, Cr, Al, Ca и тартрата кальция от Mg, Ni, Na и Sr. Наблюдался и обратный эффект — обогащение кристаллов примесями; например, Деннис и Гениш [50] обнаружили обогащение кристаллов тартрата кальция железом, а Никл и Гениш [51] — кристаллов кальцита различными примесями. Все эти

вопросы настоятельно требуют дальнейших исследований, поскольку в настоящий момент нет надежного критерия, опираясь на который можно было бы предсказать, будет данная легирующая примесь (или загрязнение) входить в растущий кристалл или нет. Если при нормальных условиях кристаллизации сколько-нибудь заметных количеств кремния в кристаллах не обнаруживается, то, вероятно, это связано с общей стабильностью гелевого каркаса. Существуют, однако, случаи (особенно для кальцита), когда это правило не подтверждается; в таких случаях прибегают к так называемым гибридным методам, описанным в разд. 3.4.

Легирование кристаллов легко достигается введением примеси (в виде раствора) в гель или в налитый поверх него питательный раствор. Таким путем можно получить целый ряд кристаллов с добавками. Например, в кристаллы тартрата кальция удается вводить Ni, Cr, Fe, Co и Nd. При этом кристаллы окрашиваются соответственно в желто-зеленый, темно-зеленый, желтый, розовый и пурпурный цвета. Цвет до некоторой степени является функцией концентрации добавок. Например, сообщалось, что 0,065 ат. % неодима придают кристаллам бледно-голубую окраску, тогда как 1,3 ат. % делают их пурпурными. Вопреки ожиданиям кристаллы с добавками не флуоресцировали, по-видимому, из-за поглощения основной решеткой. В малых концентрациях примеси на первый взгляд не влияют на совершенство кристаллов (см. также разд. 3.1). Если, однако, не принять специальных мер, то обычно не удается достичь абсолютно равномерного распределения примесей в кристаллах. Если легирующая примесь диффундирует в гель одновременно со вторым реагентом, то средняя концентрация ее в кристалле, естественно, зависит от расстояния до поверхности раздела гель—раствор. Вхождение неодима в кристаллы тартрата кальция довольно подробно было изучено в работе [49]. Если  $Nd^{3+}$  замещает  $Ca^{2+}$  и при этом необходимо ввести в кристалл заметные количества этой примеси, то приходится заботиться о компенсации заряда. Для этой цели могут быть использованы ионы натрия. Можно предположить, что на каждый ион неодима в кристалл должен войти один ион натрия (замещая еще один ион  $Ca^{2+}$ ). Предстоит проверить, так ли это на самом деле. При низких уровнях легирования (и только в этих случаях) Армин-

гтон и сотр. обнаружили равномерное распределение примесей.

Многие из описанных выше гелевых систем легко могут быть использованы для демонстрационных целей; если, однако, оптимальные условия эксперимента не выдержаны, то крупные, почти совершенные кристаллы получить не удастся. Это довольно благодарный, обычно длительный и (по крайней мере на сегодняшний день) в большой степени эмпирический процесс, хотя различные полезные рецепты можно будет найти в последующих главах. Кроме того, ясно, что в любой системе кристаллы растут, конкурируя друг с другом, и поэтому приходится ограничивать зародышеобразование; эта проблема специально обсуждается в гл. 4. При неограниченном зародышеобразовании вероятность получения действительно крупного кристалла тем выше, чем больше размеры системы. Стенки сосуда вносят свой вклад в зародышеобразование, поэтому они усиливают эту тенденцию. Армингтону с сотр. [49] удалось в пробирках объемом 50 мл вырастить кристаллы тартрата кальция размером до 9 мм, а в сосудах объемом 500 мл — кристаллы длиной 25 мм и диаметром около 12 мм.

Во всех случаях независимо от метода выращивания природу продукта реакции следует определять прямыми анализами, поскольку в процессе роста часто образуются двойные соли и гидратированные соединения. Иногда по каким-то совершенно загадочным причинам с необыкновенной легкостью растут кристаллы, которых не ожидали, и они-то оказываются лучше остальных! С такой же осторожностью следует подходить к оценке концентрации примесей.

Для лучшего понимания описанных выше процессов необходимо иметь некоторое представление о природе и структуре гелей. Эти вопросы рассматриваются в следующей главе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Liesegang R. E., *Phot. Archiv.*, 221 (1896).
2. Liesegang R. E., *Chemische Reaktionen in Gallerten*, Dusseldorf, 1889.
3. Liesegang R. E., *Colloid Chemistry* (ed. J. Alexander), 783, Chemical Catalog Co., New York, 1926.
4. Ostwald W. Z., *Phys. Chem.*, 27, 365 (1897).

5. Lord Rayleigh, *Phil. Mag.*, **38**, 738 (1919).
6. Bradford S. C., *Colloid Chemistry* (ed. J. Alexander), 790, Chemical Catalog Co., New York, 1926.
7. Fisher L. W., Simons F. L., *Amer. Mineral.*, **11**, 124 (1926).
8. Hedges E. S., *Colloids*, Edward Arnold Co., London, 1931.
9. Spezie G., *Atti. Acad. Torino*, **34**, 705 (1899).
10. Eitel W., *The Physical Chemistry of Silicates*, Univ. of Chicago Press, 1954; русский перевод: Эйтель В., *Физическая химия силикатов*, ИЛ, 1962.
11. Holmes H. N., *J. Phys. Chem.*, **21**, 709 (1917).
12. Cornu A., *Kolloid Zeitschrift*, **4**, 5 (1909).
13. Krusch C., *Z. prakt. Geol.*, **15**, 129 (1907); *Z. prakt. Geol.*, **18**, 165 (1910).
14. Koide H., Nakamura T., *Proc. Imp. Acad. Japan*, **19**, 202 (1943).
15. Endres H. A., *Colloid Chemistry* (ed. J. Alexander), 808, Chemical Catalog Co., New York, 1926.
16. Hatschek E., *Kolloid Zeitschrift*, **8**, 13 (1911).
17. Morse H. W., Pierce G. W., *Z. phys. Chem.*, **45**, 589 (1903).
18. Marriage E., *Wied. Ann.*, **44**, 507 (1891).
19. Holmes H. N., *Colloid Chemistry* (ed. J. Alexander), 796, Chemical Catalog Co., New York, 1926.
20. Davies E. J., *Amer. Chem. Soc.*, **45**, 2261 (1923).
21. Dreaper G., *J. Soc. Chem. Ind.*, **32**, 678 (1913).
22. Lloyd D. J., *Colloid Chemistry* (ed. J. Alexander), 767, Chemical Catalog Co., New York, 1926.
23. von Weimarn P. P., *Colloid Chemistry* (ed. J. Alexander), 27, Chemical Catalog Co., New York, 1926.
24. Stern K. H., *Bibliography of Liesegang Rings*, NBS, Miscellaneous Publ. № 292, 1967.
25. Kurz P., *Science and Technology*, March issue, **81** (1965).
26. Henish H. K., Denis J., Hanoka J. I., *J. Phys. Chem. Solids*, **26**, 493 (1965).
27. Halberstadt E. S., Univ. of Reading UK (частное сообщение), 1967.
28. Dennis J., Henisch H. K., Cherin P., *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 1240 (1965).
29. Fisher L. W., *Amer. J. Science*, **15**, 39 (1928).
30. Dugan A. E., Pennsylvania State University, частное сообщение (1967).
31. Fisher L. W., Simons F. L., *Amer. Mineral.*, **11**, 200 (1926).
32. Brenner W., Blank Z., Okamoto Y., *Nature*, **212**, 392 (1966).
33. Murphy J. C., Bohandy J., *Bull. Amer. Phys. Soc.*, **12**, 327 (1967).
34. O'Connor J. J., DiPietro M. A., Armington A. F., Rubin B., *Nature*, **212**, 68 (1966).
35. Armington A. F., O'Connor J. J., *Mat. Res. Bull.*, **2**, 907 (1967).
36. Murray L. A., *Electronic Industries*, **23**, 83 (1964).
37. Armington A. F., DiPietro M. A., O'Connor J. J., Air Force Cambridge Research Lab., Ref. 67-0445, Physical Science Research Paper № 334, July, 1967.
38. Armington A. F., O'Connor J. J., Proc. Int. Conf. on Crystal Growth, Birmingham, July 15—19, 1968; *J. Crystal Growth*, **3/4**, 367 (1968).
39. Armington A. F., O'Connor J. J., *Mat. Res. Bull.*, **3**, 923 (1968).
40. O'Connor J. J., Thomasien A., Armington A. F., Air Force Cambridge Research Lab., Ref. 68-0089, Physical Sciences Research Paper № 352, February, 1968.
41. Torgesen J. L., Sober A. J., NBS TN № 260, p. 13, May 1965.
42. Cochran G., *Brit. J. Appl. Phys.*, **18**, 687 (1967).
43. Halberstadt E. S., *Nature*, **216**, 574 (1967).
44. Suri S. K., Pennsylvania State Univ. (частное сообщение), 1969.
45. Blank Z., Speyer D. M., Brenner W., Okamoto Y., *Nature*, **216**, 1103 (1967).
46. Dancy E. A., Westinghouse Research Lab. (частное сообщение) 1969.
47. Perison J., Pennsylvania State Univ. (частное сообщение), 1968.
48. Nitsche R., *Helv. Phys. Acta*, **31**, 306 (1958).
49. Armington A. F., DiPietro M. A., O'Connor J. J., Air Force Cambridge Research Lab., Ref. 67-0304, Physical Sciences Research Paper № 325, May, 1967.
50. Dennis J., Henisch H. K., *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 263 (1967).
51. Nickl J., Henisch H. K., *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 1258 (1969).

## 2. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ГЕЛЕЙ

### 2.1. Приготовление и свойства гелей

Общее рассмотрение кристаллизационных сред показывает, что гели, в особенности силикагели (т. е. гели кремневой кислоты), оказываются наиболее подходящей средой для роста кристаллов, хотя, как известно, хорошие кристаллы иногда удается выращивать и в средах, обычно не относимых к гелям. Поэтому приготовление, структура и свойства гелей заслуживают особого внимания. В то же время полезно отметить, что нелегко проводить четкие разграничения между гелями, золями, коллоидными суспензиями и пастами. Разумеется, существуют их стандартные описания, однако они не настолько четкие, как этого хотелось бы, и многие вещества, с которыми приходится иметь дело на практике, фактически следует рассматривать как промежуточные. Гель, например, определяют как «двухкомпонентную систему полутвердой природы, обогащенную жидкостью» [1], но никто, по-видимому, не питает иллюзий относительно строгости такого определения. К материалам, которые обычно называют гелями, относят не только силикагель (обычно приготовляемый из раствора метасиликата натрия), но также агар-агар (углеводный полимер, получаемый из водорослей), желатину (вещество, родственное простым белкам); зеленые мыла (калиевые соли высших жирных кислот), целый ряд олеатов и стеаратов, поливиниловый спирт и водные растворы различных гидрооксидов. Ближе всего к гелям по структуре стоят золи, которые также представляют собой двухкомпонентные системы, похожие больше на жидкости, нежели на твердые тела. Существуют также гибридные среды, которые состоят из небольших желеобразных частиц, отделенных друг от друга относительно большими областями жидкой

фазы. Такие среды иногда называют «коагелями». В других случаях (например, гидратированного сульфата стронция) гели, по-видимому, состоят из пучков игольчатых кристаллов [2]. Полуколичественным критерием для сравнения и классификации гелей может служить сопротивление резанию. Кристаллы могут расти в различных гелях и в желеподобных средах, поэтому точная дифференциация их в данном случае не столь важна.

Гели образуются из суспензий или растворов путем установления поперечных связей между молекулами одного компонента, причем возникает трехмерная система. Такая система заключена в сплошную среду второго компонента. Поэтому гель можно рассматривать как полимер со слабыми перекрестными связями. Если дисперсионной средой служит вода, то такой материал называют «гидрогелем» в отличие от хрупкого состояния, которое часто образуется при последующем высушивании гидрогеля<sup>1</sup>. На практике такое различие подчеркивают не всегда, поскольку уже из контекста становится ясным, о чем идет речь.

Гели могут образовываться различными путями: охлаждением золь посредством химической реакции при добавлении осаждающих реагентов или несовместимых растворителей (incompatible solvents). Желатина — хороший пример вещества, которое легко растворяется в горячей воде, а при охлаждении образует гель, если концентрация желатины превышает 10%. При меньших концентрациях смесь остается в квазижидком состоянии вследствие того, что число поперечных связей недостаточно для получения желеобразного продукта. Подобным же образом, охлаждая золи стеарата, олеата или нафтената алюминия в углеводородах, можно приготовить неводные гели. С другой стороны, Александер и Джонсон [1] перечисляют ряд веществ (например, растворы некоторых нитроцеллюлоз в спирте и метилцеллюлоз в воде), которые фактически ведут себя противоположным образом: они превращаются в гель при нагревании. Подобным простым путем можно получить гели, добавляя к некоторому раствору несовместимые растворители или осаждающие реагенты. Например, растворы этилцеллюлозы, ацетостеарата целлюлозы или полистирола в бензоле можно пере-

<sup>1</sup> См. примечание на стр. 13. — *Прим. перев.*

вести в гель, быстро смешав их с эфиром, в котором эти вещества меньше растворимы. Подобным образом можно приготовить гель дибензолцистина, растворяя его в спирте и выливая затем этот раствор в воду [3]. Гели гидроксидов алюминия и трехвалентного железа, пятиокси ванадия и бентонита можно приготовить из водных суспензий, добавляя подходящие соли, например  $MgCl_2$ ,  $MgSO_4$  или  $KCl$ . Гели желатины (см. выше) не нуждаются в таких добавках, однако их стойкость и прозрачность зависят от исходного рН раствора и от природы содержащихся в нем ионов. Множество практических «рецептов» приготовления гелей, например для нефти, нитроцеллюлозы, нитрата анилина и пектина, приведено Бартеллем в работе [4]. Как правило, гели механически и оптически изотропны, за исключением тех случаев, когда на них оказывают внешнее воздействие. Однако, как показали Тиле и Микке [5], при высоких концентрациях ионов даже ненапряженные гели могут стать анизотропными из-за текстурирования несферических частиц золя.

Гели могут образоваться также при взаимодействии двух реагентов, взятых в виде концентрированных растворов; так образуется, например гель сульфата бария из растворов роданистого бария и сульфата магния. Этот тип процессов, который используется и для приготовления силикагеля, особенно важен для кристаллизации в гелях. Детальное описание способов приготовления целой серии алюмосиликагелей с различными размерами пор дано Планком и Дрейком в работах [6, 7]. Согласно этим рецептам, соль алюминия растворяют в подходящей кислоте, а затем смешивают с жидким стеклом или метасиликатом натрия. Прозрачный гель образуется за несколько минут. Такие гели обладают набором ионно-адсорбционных свойств; их обычно используют в качестве катализаторов при крекинге нефти. Кристаллы, выращиваемые в таких гелях, загрязняются алюминием [8], по этой причине алюмосиликагели, несмотря на весьма привлекательную возможность регулирования их свойств, в качестве кристаллизационной среды обычно не применяют.

Процесс образования гелей (период созревания) может длиться от нескольких минут до многих дней в зависимости от природы исходного вещества, его температуры и предистории. Подробное описание этого процесса примени-

тельно к силикагелю можно найти в работе Тредвелла и Уайленда [9]. В течение длительного промежутка времени после смешения растворов («инкубационный период») жидкий гидрозоль внешне остается неизменным. Затем отмечается сравнительно быстрое и ярко выраженное увеличение вязкости раствора, а через некоторое время и квазизатвердевание. Даже до наступления этой стадии измерения вязкости оказываются бессмысленными, поскольку этот материал ведет себя как неньютоновская жидкость. Процесс образования гелей может достигать различного уровня, поэтому приводимые в литературе длительности гелеобразования всегда весьма приблизительны. Механические свойства созревших гелей могут сильно различаться в зависимости от их плотности и конкретных условий образования. Например, силикагели с мольным отношением кремневой кислоты к воде от 1 : 30 до 1 : 40 легко режутся ножом. При отношении 1 : 20 гели оказываются довольно жесткими, а при отношении 1 : 10 — хрупкими [10]. Еще более плотные силикагели, подобно стеклу, имеют раковинную поверхность излома. Соответственно от конкретных условий их приготовления [11]. Имеющиеся данные по силикагелям довольно обширны, однако механические свойства гелей желатины благодаря использованию их в фотографии исследованы более систематически, и этому вопросу посвящено значительное число работ [2, 12, 15].

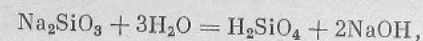
Часто указывают на то, что реагенты в гелях диффундируют с той же скоростью, как и в воде, ссылаясь на наблюдения, восходящее к 1862 г. Прошло уже много лет с тех пор, как было установлено, что это мнение справедливо лишь для электролитов и очень разбавленных гелей, но совершенно неверно для растворов высокомолекулярных соединений (например, для органических красителей, см. ниже) и для коллоидов. Очевидно, одним из определяющих диффузию параметров можно считать отношение размера диффундирующих частиц к размеру пор геля, другим — степень взаимодействия (если оно происходит) между растворенным веществом и внутренней поверхностью геля. В жидких, не содержащих гелей системах практически всегда существуют конвекционные потоки, поэтому тщательное сопоставление истинных растворов и гелей провести нелегко. Стонхэм и Краг [16], изучая диффузию

КВг в гелях желатины, установили, что с увеличением концентрации геля коэффициент диффузии уменьшается по линейному закону, однако им не удалось обнаружить сколько-нибудь систематической зависимости диффузии от механических свойств геля. Курихара и сотр. [17] на основании своих экспериментов по диффузии сульфат-ионов в гелях желатины пришли к выводу, что в таких системах эффективный коэффициент диффузии непременно зависит от поверхностной адсорбции. Подобные эксперименты с силикагелями, по-видимому, до сих пор не проводились. Нет никаких данных о том, что плотность силикагелей (если она мала) оказывает заметное влияние на коэффициент диффузии атомов и ионов малых размеров. Отсюда можно сделать вывод, что в общем случае диффузия таких частиц слабо зависит от присутствия геля.

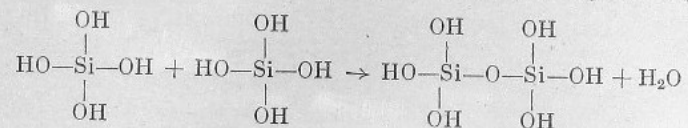
В экспериментах по кристаллизации в гелях часто возникает необходимость определить концентрацию реагентов в среде, однако способность гелей адсорбировать реагенты сильно затрудняет такой анализ. Многие вещества адсорбируются силикагелем с особенной легкостью. Например, в работе [18] было показано, что каждые пять молекул кремнезема адсорбируют одну молекулу окиси железа и что торий и иттрий образуют с кремнеземом особенно сильные связи [19]. Работа Кёппена [20] по хемосорбции щелочных ионов до сих пор не потеряла своего значения, поскольку гели довольно часто приготавливают из метасиликата натрия (разд. 2.2). Известно также, что органические красители адсорбируются гелем селективно. Например, окраска, обусловленная фуксином, метилвиолетом или малахитовой зеленью, диализом не уничтожается, но кислотные красители легко выщелачиваются. В некоторых случаях при адсорбции цвет красителя изменяется, что приписывают поляризующему действию поверхности геля. Здесь открывается широкое поле для теоретизирования, однако гораздо важнее проводить тщательные систематические экспериментальные исследования. Все, что известно к настоящему времени, достаточно для того, чтобы заключить, что общий и свободно движущийся в гелях объем раствора различны по величине. До сих пор мы еще плохо представляем, какова роль внутренней поверхности геля, но, очевидно, что значением ее пренебрегать нельзя.

## 2.2. Механизм образования гелей и структура гидрогелей кремневой кислоты

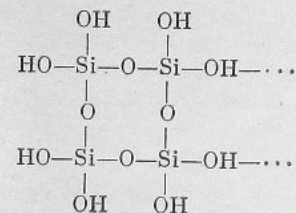
Как полагают, при переходе метасиликата натрия в раствор образуется, согласно динамическому равновесию



ортокремневая кислота, которая может, как принято считать, полимеризоваться с выделением молекулы воды:

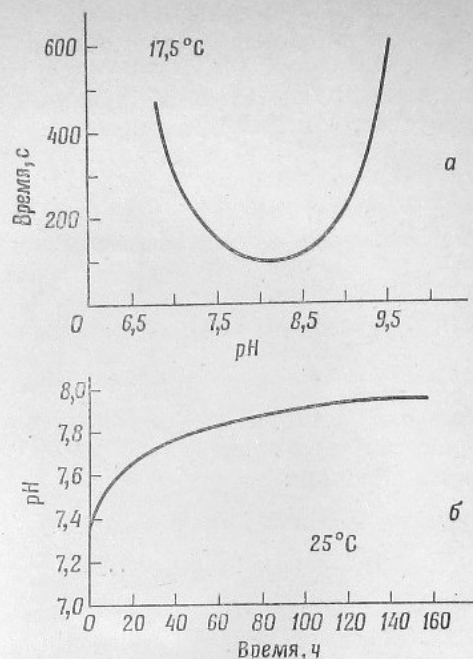


Этот процесс может повторяться многократно до тех пор, пока не образуется трехмерная вязь из связей Si — O, как в двуокиси кремния:



По мере полимеризации на поверхности геля накапливается вода. Это явление называют *синерезисом*. Большая часть этой воды, как полагают, образуется при описанном выше процессе конденсации, а часть ее выделяется в результате чисто механических факторов, связанных с некоторым сжатием геля.

Из фиг. 2.1,а следует, что время, за которое образуется гель, очень чувствительно к pH раствора. Из-за постепенности этого процесса не существует однозначного определения времени образования геля, однако практически любое определение можно использовать для сравнительной оценки стандартных методов приготовления гелей. Херд и Леттерон [21] предложили оценивать время созревания геля по его механическим свойствам, а Александер [22] — по скорости реакции с молибденовой кислотой. Приведенные на фиг. 2.1,а результаты хорошо согласуются с данными других авторов [23] и убедитель-

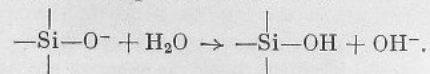


Фиг. 2.1. Зависимость скорости гелеобразования от кислотности (на примере метасиликата натрия в отсутствие других реагентов).

а—влияние рН на длительность гелеобразования; б— изменение рН первоначально нейтрального геля в процессе синерезиса (по данным [7]).

но свидетельствуют о том, что реакция образования геля носит ионный характер (в противоположность изложенной выше упрощенной схеме). Некоторые (далеко не все) детали электрохимического процесса поучительно и образно описаны Александром в его научно-популярной книге [24]. В механизме гелеобразования остается еще много неясного, но доподлинно известно, что образуются два типа ионов:  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  и  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ , относительные количества которых зависят от концентрации водородных ионов. Ионы  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ , устойчивые при высоких значениях рН, в принципе более реакционноспособны, однако их более высокий заряд означает и большую степень взаимного отталкивания. Умеренно низкие значения рН благоприятствуют образованию ионов  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ , которые, как по-

лагают [7], ответственны за возникновение длинноцепочечных продуктов полимеризации. В дальнейшем между этими цепями устанавливаются поперечные связи, которые вызывают резкое увеличение вязкости, что сигнализирует о начале застывания геля. Можно предположить, что очень длинные цепи из-за их пониженной подвижности будут образовывать поперечные связи медленнее коротких. При очень низких значениях рН тенденция к полимеризации уменьшается и образование цепей замедляется. Таким образом, происходят сложные взаимодействия, причем (по крайней мере в отсутствие других реагентов) минимальное время гелеобразования соответствует значению  $\text{pH} \approx 8$  (фиг. 2.1,а). Достаточно убедительного объяснения этому минимуму пока нет. По-видимому, этот минимум в значительной степени зависит от температуры. В работе Александра [25] показано, что при температуре  $1,9^\circ \text{C}$  гель образуется при  $\text{pH} \approx 6$  почти мгновенно. Существует также ряд указаний на то, что ниже  $\text{pH} \approx 3,2$  преобладает один механизм, выше — другой. На фиг. 2.1,б видно, что в процессе синерезиса значение рН первоначально нейтрального геля увеличивается; это, по-видимому, связано с возрастающим замещением кислорода в полимеризованной структуре на стабилизирующий гидроксил-ион [7]:



В присутствии других ионов изменения рН могут быть совсем иными [26]. Все это означает, что первоначальное (до образования геля) измерение рН может ввести в заблуждение относительно кислотности кристаллизационной среды, если речь идет о почти нейтральном исходном растворе. Для растворов с высокими или низкими значениями исходных рН этот эффект не столь существен. Установлению поперечных связей может способствовать частичное замещение кремния алюминием, поскольку из-за различия в валентностях такая связь облегчается. При этом время образования геля сокращается, а высушенные гели обладают большей плотностью и меньшими размерами пор по сравнению с гелями, не содержащими алюминий [6].

Необратимость описанного выше процесса полимеризации в значительной степени обусловлена хорошо извест-

ной стабильностью кремний-кислородных связей. В качестве исключения Нерд и Томпсон [27] привели пример разбавленного силикагеля, приготовленного из жидкого стекла и уксусной кислоты. Такой гель можно было перевести опять в жидкое состояние путем встряхивания; не ясно, однако, была ли вновь образовавшаяся жидкость ньютоновской, причем не исключена возможность того, что лишь часть связей испытывала разрыв. Структура системы «кремневая кислота — вода» широко исследовалась многими другими способами, причем было опубликовано несколько исчерпывающих обзоров со ссылками и на более ранние работы [10, 28, 29]. Для сравнения укажем, что, как полагают, в гелях желатины силы связи значительно слабее, чем в силикагелях и, возможно, относятся к типу вандерваальсовых. Обычно такие гели можно снова перевести в жидкое состояние путем нагрева, даже без механического перемешивания. В процессе гелеобразования растворы, как правило, несколько теряют в прозрачности, благодаря чему эксперименты по рассеянию света гелями наряду с указанными выше методиками использовались для изучения кинетики гелеобразования [30, 26].

Из описанного выше вовсе не следует, что структурный каркас силикагеля содержит поры одинаковых размеров. В действительности речь шла только о минимальных размерах, в то время как могут легко образовываться и замкнутые кольца большего размера, с поперечными связями или без них. Поэтому разумно предположить, что в каждом геле существует некоторое распределение пор по размерам и что один гель отличается от другого характером этого распределения. На основе некоторых экспериментов с гелями, содержащими радий или радиоактивный торий, Блитц [31] пришел к выводу, что гидрогели характеризуются двумя типами пор: «первичными», почти молекулярных размеров, и гораздо более крупными «вторичными», которые ведут себя как более или менее нормальные капилляры. Однако вопрос о том, можно ли проводить такое резкое разграничение, остается открытым. Обычно даже самые крупные поры под микроскопом не видны, хотя структуру геля иногда можно наблюдать с помощью ультрамикроскопа. Рентгенограммы силикагелей аналогичны рентгенограммам кварцевого стекла, но на них отмечается более интенсивный фон, свидетель-

ствующий о том, что гели менее однородны [3, 32]. Исследуя постепенное сужение интерференционных линий, можно проследить за структурными изменениями, происходящими при старении геля [33—35].

Интересно, что, когда гель содержит пузырьки, они имеют форму линз, даже если в исходном золе пузырьки были сферическими. Хачек [36] обнаруживал такие пузырьки в желатине при диффузии уксусной кислоты в гель, содержащий карбонат натрия. Он установил, что в процессе застывания геля пузырьки неожиданно приобретали форму линз — интересный факт, заслуживающий дальнейшего исследования.

Как правило, затруднительно (хотя и не невозможно) удалить из геля жидкую фазу механическим путем, однако давно известен способ извлечения воды с помощью осушающих реактивов (например, концентрированной серной кислотой) [37]. Свойства высушенного геля, помимо прочих факторов, зависят от давления паров воды (т. е. от скорости сушки) и от предыстории геля [38]. В результате высушивания объем геля изменяется мало, что демонстрирует относительную устойчивость его каркасной структуры. Высушенные силикагели легче исследовать рентгеновскими и иными методами, используемыми для изучения твердых тел. Поэтому о них известно гораздо больше, чем о гидрогелях, из которых они получены. Парциальный объем медленно высушенных гелей изменяется незначительно, поэтому исследования их могут дать полезные результаты, важные также и для гидрогелей. С другой стороны, изменения, происходящие при быстрой сушке (например, путем нагрева до 1000° С), необратимы, они затрагивают и каркас, и жидкую фазу. Учитывая это обстоятельство, можно провести гравиметрическое определение абсорбции азота [6, 7, 39] и по изотерме абсорбции подсчитать внутреннюю поверхность геля. Это в свою очередь позволяет сделать выводы о внутренней структуре геля и оценить средние размеры его пор. Такие оценки неизбежно зависят от принятой геометрии пор. В зависимости от плотности материала эффективные диаметры пор для силикагелей оказываются порядка 5—16 нм, а для алюмосиликагелей 2,8—3,5 нм. Таким же путем можно показать, что синерезис (если при этом происходит сначала водный диализ, а затем высушивание) оказывает слабое влияние на средний размер пор.



Нет никаких сомнений в том, что основная структура геля влияет на процесс кристаллизации, в том числе на скорости роста и на конечные размеры кристаллов. Детальнее механизмы кристаллизации в гелях будут описаны в гл. 3, а влияние размеров пор геля на зародышеобразование — в разд. 4.5.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Alexander A. E., Johnson P., *Colloid Science*, Vol. 2, Clarendon Press, Oxford, 1949.
- Hedges E. S., *Colloids*, Edward Arnold and Co., London, 1931.
- Lloyd D. J., *Colloid Chemistry* (ed. J. Alexander), 767, Chemical Catalog Co., New York, 1926.
- Bartell F. E., *Laboratory Manual of Colloid and Surface Chemistry*, Edwards Brothers, Ann Arbor, Michigan, 1936.
- Thiele H., Mücke H., *Kolloid Z.*, **111**, 73 (1948).
- Plank C. J., Drake L. C., *J. Colloid Science*, **2**, 399 (1947).
- Plank C. J., *J. Colloid Science*, **2**, 413 (1947).
- Perison J., Pennsylvania State Univ. (частное сообщение), 1968.
- Treadwell W. D., Wieland W., *Helvetica Chim. Acta*, **13**, 856 (1930).
- Eitel W., *The Physical Chemistry of Silicates*, Univ. of Chicago Press, 1954; русский перевод: Эйтель В., *Физическая химия силикатов*, М., ИЛ, 1962.
- Madelay J. D., Sing K. S. W., *J. Appl. Chem.*, **12**, 494 (1962).
- Saunders P. R., Ward A. G., *Nature*, **176**, 26 (1955).
- Saunders P. R., *Rheology of Elastomers*, Pergamon Press, London, 1958.
- Johnson P., Metcalf C. J., *J. Photogr. Science*, **11**, 214 (1963).
- Ward A. G., *Brit. J. Appl. Phys.*, **5**, 85 (1954).
- Stonham J. P., Kragh A. M., *J. Photog. Science*, **14**, 97 (1966).
- Kurihara H., Higuchi H., Hirakawa T., Matuyra R., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 1740 (1962).
- Müller K. K., *Dissertation, Technische Hochschule, Stuttgart*, 1939.
- Sahama T. G., Kanula V., *Ann. Acad. Scient. Fennicae*, **42A**, № 3 (1940).
- Köppen R., *Kolloid Zeitschrift*, **89**, 219 (1938).
- Hurd C. B., Letteron H. A., *J. Phys. Chem.*, **36**, 604 (1932).
- Alexander G. B., *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 5655 (1953).
- Hurd C. B., Raymond C. L., Miller P. S., *J. Phys. Chem.*, **38**, 663 (1934).
- Alexander G. B., *Silica and Ml. Anchor Books* (Doubleday), Garden City, 1967.
- Alexander G. B., *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 2094 (1954).
- Greenberg S. A., Sinclair D., *J. Phys. Chem.*, **59**, 435 (1955).
- Hurd C. B., Thompson L. W., *J. Phys. Chem.*, **45**, 1263 (1941).
- Hauser E. A., *Silicic Science*, Van Nostrand, Princeton, N. J., 1955.
- Iler R. K., *The Colloid Chemistry of Silica and Silicates*, Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y., 1955; русский перевод: Айлер Р. К., *Коллоидная химия кремнезема и силикатов*, М., Госстройиздат, 1959.
- Audsley A., Aveston J., *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 2320 (1962).
- Blitz M., *Z. phys. Chem.*, **126**, 356 (1927).
- Warren B. E., *Chem. Reviews*, **26**, 237 (1940).
- Krejci L., Ott E., *J. Phys. Chem.*, **35**, 2061 (1931).
- Holtzapfel L., *Kolloid Z.*, **100**, 386 (1943).
- Böhm J., *Kolloid Z.*, **42**, 276 (1927).
- Hatschek E., *Kolloid Z.*, **49**, 244 (1929).
- van Bemelen K., *Z. anorg. Chem.*, **20**, 265 (1902).
- Anderson J. S., *Z. phys. Chem.*, **88**, 191 (1914).
- Дерягин Б. В., Фридланд Р. Ф., Крылова В. И., *ДАН СССР*, **61**, 653 (1948).

### 3. МЕХАНИЗМЫ РОСТА И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

#### 3.1. Зависимость скоростей роста от диффузии; роль геля

Гели проницаемы, но тем не менее легко показать, что в гелевом растворе конвекционные потоки существенно подавляются и ни при каких обстоятельствах не превышают определенной величины. Уже с помощью стандартного микроскопа можно убедиться в том, что частицы, которые в обычном растворе двигались вдоль потока или испытывали броуновское движение, теряют подвижность в гелевом растворе. С помощью лазерного ультрамикроскопа типа описанного Вэндом, Ведамом и Стейном [1] этот факт можно продемонстрировать для очень малых частиц, например размером  $\sim 60$  нм и еще более мелких (в зависимости от длины волны и интенсивности лазерного излучения). Такие эксперименты не исключают возможности конвекционных потоков на субмикроскопическом уровне, однако маловероятно, чтобы они играли скольконибудь значительную роль.

В отсутствие конвекции единственным механизмом, способным доставлять растворенное вещество к растущему кристаллу, остается диффузия. Можно считать, что в процессе кристаллизации пересыщение раствора  $\varphi_\infty$  вдали от кристалла остается неизменным. Пересыщение  $\varphi$  на поверхности кристалла в первый момент должно иметь то же значение, но затем в процессе кристаллизации должно принять более низкое значение  $\varphi_0$ , определяемое конкретной динамикой процесса роста. Представляет интерес проверить справедливость этого замечания путем измерения скоростей роста кристалла в разные моменты времени, хотя такая проверка неизбежно носит косвенный характер.

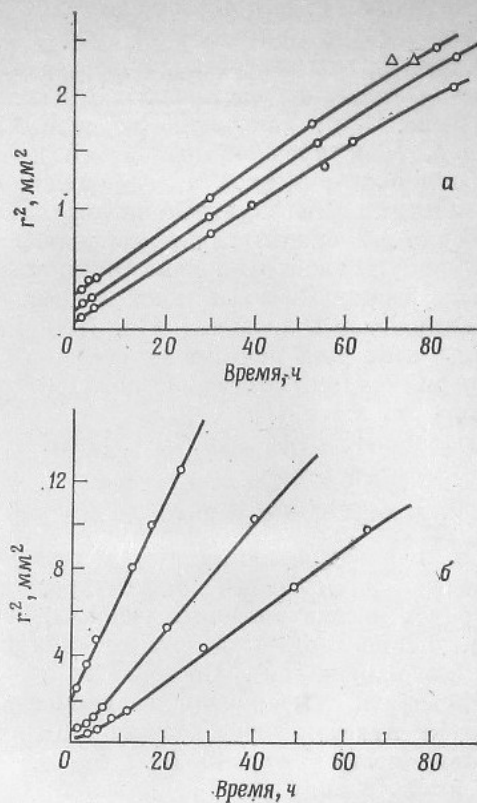
Франк [2] вывел уравнения, описывающие скорость роста в диффузионном режиме для ряда идеализированных конфигураций. Предполагается, что эти уравнения

применимы к системам, в которых скорость роста определяется только диффузией в объеме среды, а не процессами на растущей кристаллической поверхности. В обычных кристаллизационных растворах нелегко обеспечить стоячесть среды, зато, как видно из описанных выше экспериментов, гели представляют собой почти идеальную среду для экспериментов в диффузионном режиме. Ранее [3] методами многолучевой интерферометрии уже была подтверждена существенная корректность модели Франка по части концентрационных контуров; здесь же целесообразно воспользоваться подходящими условиями для ее дополнительной проверки [4]. Для расчета скоростей роста Франк ввел понятие «приведенного радиуса»  $[S]$ , который для системы со сферической симметрией определяется формулой  $\bar{s} = r \cdot (Dt)^{-1/2}$ , где  $r$  — радиус кристалла,  $D$  — коэффициент диффузии,  $t$  — время. Теория дает простой результат в форме

$$\varphi_\infty - \varphi_0 = F(s). \quad (3.1)$$

Измеряя  $s$  и зная вид функции  $F(s)$ , можно в принципе найти величину  $\varphi_0$  для любого момента времени. Но, что более важно для рассматриваемых условий, постоянному значению  $s$  должно соответствовать и постоянное  $\varphi_0$  (поскольку  $D$  не изменяется). Постоянство же  $s$  можно, конечно, проверить, вычерчивая зависимость  $r$  от  $t^{1/2}$  или, поскольку нулевая точка отсчета по времени неизвестна, зависимость  $r^2$  от  $t$  [5, 6].

Следует иметь в виду ряд ограничений: одно из них вызвано существованием начального переходного периода, в течение которого устанавливается стационарная концентрация; другое обусловлено истощением раствора. Оба эти фактора должны приводить к нелинейности. Продолжительность начального периода рассчитать нелегко, зато второй фактор оценить нетрудно, исходя из начальной концентрации раствора в геле и расстояния от исследуемого кристалла до его ближайшего соседа. Кроме того, ряд трудностей возникает из-за отклонений от простой конфигурации модели Франка. Однако различные линейные проекции, использованные для определения  $r$ , дали практически согласующиеся результаты. В общем случае остается существенная неопределенность относительно того, в какой степени разрушение структуры геля (особенно на начальных стадиях роста кристаллов) ока-



Ф и г. 3.1. Изменение размеров кристаллов во времени (типичные результаты, по данным [4]).  
а—глюксалат натрия; б—тарترات кальция.

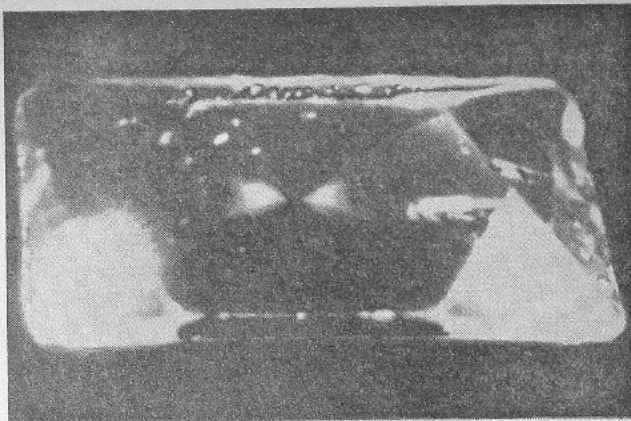
зывает влияние на локальное значение  $D$ . То же самое относится к эффекту изменений рН в процессе роста кристаллов.

С помощью методов, описанных в разд. 1.3, был выращен ряд кристаллов; некоторые из них выращивали в простых кристаллизационных системах с гелем, для других процесс осложнялся протеканием химической реакции при создании раствора. Во всех случаях обнаруживалась линейная зависимость  $r^2$  от  $t$ , откуда следует, что химическая реакция здесь не выступает как лимитирую-

щая стадия процесса роста кристаллов. Результаты экспериментов приведены на фиг. 3.1. В любом случае отклонения от линейности обнаруживаются на последних стадиях роста при длительностях, которые, по-видимому, связаны с появлением взаимодействия между областями диффузионного питания соседствующих кристаллов. Существование участков с четкими линейными зависимостями можно рассматривать как подтверждение гипотезы о постоянстве поверхностного пересыщения. В самом деле, примечательно, что параболическая зависимость между  $r^2$  и  $t$  остается справедливой не только для объемных кристаллов, у которых диффузионное поле приближается к сферическому, но и для игольчатых. Например, Фауст [7] обнаружил, что подобная зависимость справедлива для скорости роста в длину тонких дендритов металлического свинца (при продолжительностях роста от 10 до 200 мин). По наклонам кривых с учетом их смещения в разных условиях можно определить кинетические коэффициенты процесса.

Тот факт, что пересыщение  $\phi_0$  является величиной саморегулирующейся относительно условий кристаллизации, может в некоторой степени объяснить высокую степень структурного совершенства выращиваемых кристаллов; в этом — одна из отличительных особенностей метода кристаллизации в гелях. С этой точки зрения представляли бы особый интерес детальные измерения (посредством локального микроанализа) параметров среды в непосредственной близости от растущего кристалла. Кроме того, в принципе можно оптическим путем определять концентрационные контуры, однако рассеяние света гелем затрудняет такие исследования.

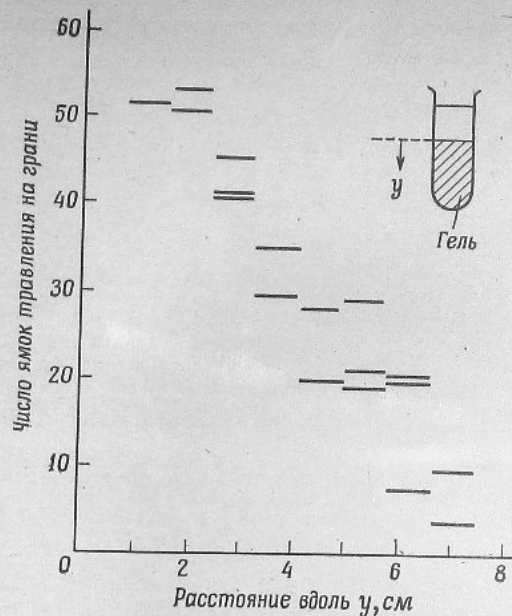
В кристаллах тартрата кальция вблизи их геометрического центра, как правило, обнаруживаются ростовые свили. Примеры таких неоднородностей приведены на фиг. 3.2. Эти свили образуются, очевидно, на начальных стадиях роста и вполне могут быть связаны с нелинейностью начальных участков графиков на фиг. 3.1, б. Такие особенности нехарактерны для кристаллов, выращенных в гелях, зато они часто наблюдаются при росте в обычных растворах. Исходя из иных посылок, Эгли и Джонсон [8] приписывали появление свилей тому, что «скорость роста кристалла время от времени превышает способность его переваривать поступающий материал»;



Ф и г. 3.2. Ростовые свили вблизи центра кристалла тартрата кальция, выращенного из гелевого раствора.

и хотя такое объяснение оставляет желать лучшего, оно согласуется с приведенными выше комментариями. Оно, кроме того, согласуется с результатами Армингтона и сотр. [9] по легированию: чем быстрее растет кристалл, тем больше примесей он захватывает.

В системах, которые зависят от диффузии одного реагента сквозь гель, заполненный другим реагентом, средняя скорость роста максимальна у вершины диффузионного столба, где концентрационные градиенты высоки, и минимальна вблизи дна, где градиенты соответственно малы. В соответствии с таким распределением скоростей роста изменяется и распределение числа ямок травления на каждой кристаллической грани, как это показано на фиг. 3.3 для тартрата кальция. Если, как это общепризнано, число ямок травления принять за меру неупорядоченности, то на основе данных фиг. 3.3 и аргументов, приведенных выше, можно с уверенностью утверждать, что скорость роста сама по себе, даже в отсутствие инородных примесей, определяет число дефектов, возникающих в кристалле. Такое явление уже обсуждалось Ягодзинским [10] и Уошборном [12]. Оно связано скорее всего с низкой поверхностной подвижностью молекул при температуре кристаллизации. Средняя плотность ямок травления в кристаллах тартрата кальция, выращенных в гелевых

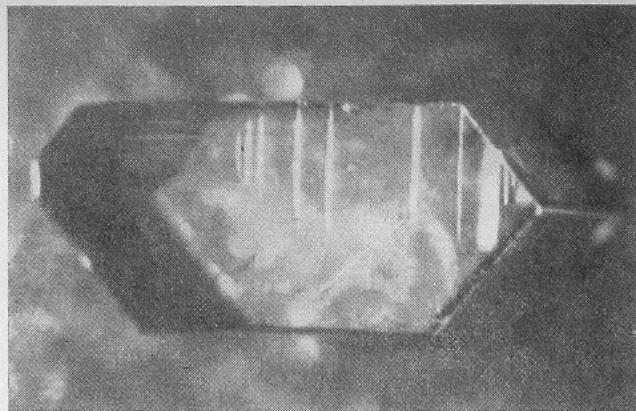


Ф и г. 3.3. Число ямок травления в зависимости от расстояния до диффузионной границы

Исследовались кристаллы тартрата кальция приблизительно одинаковых размеров; опыты проводились при комнатной температуре (по данным [4]).

растворах, составляет  $\sim 10^3 - 10^4 \text{ см}^{-2}$ . Иногда обнаруживались образцы, в которых плотности ямок травления были на порядок величины ниже. Высокая степень совершенства таких кристаллов подтверждалась также лауэграммами [9].

По мере того как к поверхности кристалла диффузионным путем доставляется материал, он осаждается либо по механизму винтовых дислокаций (в любом случае после начальных стадий роста, см. разд. 4.2), либо посредством образования двумерных зародышей на поверхности кристалла. На фиг. 3.4 показана поверхность кристалла тартрата кальция, покрытая характерными слоями роста, последовательно распространявшимися по грани от некоторого центра. Процесс поступления молекул кристаллизующего материала к активным участкам роста управляется, по-видимому, поверхностной диффузией.



Ф и г. 3.4. Поверхность выращенного кристалла тартрата кальция.

Принято считать [11], что с повышением температуры коэффициенты поверхностной диффузии увеличиваются и, следовательно, совершенство кристалла должно повышаться, а плотность ямок травления снижаться. Небольшой, но все же заметный эффект этого рода наблюдался у тартрата кальция в практически важном интервале температур (20 — 65° С), хотя существуют и другие более серьезные факторы, которые должны были бы привести к тем же результатам (разд. 4.6). Кристаллы, выросшие в нижних участках сосуда, как правило, были крупнее тех, которые росли вблизи границы раздела гель — раствор, однако доказательство более высокого их совершенства (приведенное выше для тартрата кальция) для других кристаллов пока еще отсутствует. Было бы весьма полезным убедиться в справедливости этого положения, хотя и нелегко установить, объясняется ли высокое совершенство кристаллов малостью диффузионных градиентов или слабым взаимным влиянием растущих кристаллов в растворе (см. ниже).

Де Хаан [12] показал, что кристаллы в принципе можно выращивать восходящей диффузией газообразного реагента в растворе. Однако в отсутствие геля выращенные кристаллы мельче тех, которые обычно получают в гелевых растворах, по-видимому, из-за того, что в обычных

растворах не удается ни подавить чрезмерное зародышеобразование, ни избавиться до конца от конвекции.

Как уже указывалось, одна из основных функций геля состоит в поддержании стабильного распределения концентрационных градиентов. Гель, кроме того, действует как «трехмерный тигель», который поддерживает кристалл в растворе и одновременно обеспечивает его питанием для роста, не оказывая давления на основные грани. Эта (относительная) свобода от напряжений, по-видимому, служит важным фактором, обеспечивающим высокое структурное совершенство кристаллов. Косвенные подтверждения такой точки зрения дают опыты по легированию. Податливость геля и, вероятно, однородный характер сил, воздействующих на растущий кристалл, обеспечивают сверхлегирование до такой степени, что кристаллы вследствие сильных внутренних напряжений становятся нестабильными. Это можно продемонстрировать, например, добавляя соль никеля в раствор для выращивания тартрата кальция [6]. Никель захватывается кристаллами, которые становятся при этом зелеными, но остаются совершенно прозрачными. Если концентрация никеля превосходит некоторый уровень, то кристалл при прикосновении к нему «взрывается» с треском, иногда довольно сильным. Концентрация никеля около 1% уже вызывает такой эффект, который может быть использован в исследовательских целях. Разумеется, растущий кристалл должен совершить определенную работу против окружающего геля, и было предпринято несколько простых попыток измерить «кристаллизационные давления» [13].

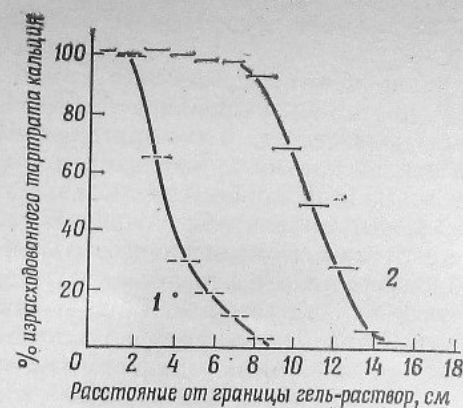
Не менее важна и та роль, которую играет в подавлении зародышеобразования, ослабляя конкуренцию между растущими кристаллами. Можно утверждать, что возможность управления зарождением имеет ключевое значение для успеха гелевых методов кристаллизации. Возникающие при этом проблемы и раскрывающиеся возможности обсуждаются в гл. 4. Механизмы роста, которые действуют после стадии зародышеобразования, по-видимому, не очень сильно отличаются от механизмов в стоячих растворах; однако в тех случаях, когда гель служит и реакционной средой, и средой для диффузии, могут возникнуть осложнения.

### 3.2. Конечный размер кристаллов; пересаживание

Во всех простых гелевых системах (т. е. системах, в которых отсутствуют резервуары для подпитки, обеспечивающие постоянную концентрацию раствора) кристаллы достигают некоторого конечного размера, и легко видеть, почему это должно произойти. В самом деле, одновременно действуют два фактора, и оба они способны ограничить размер кристалла. С одной стороны, происходит прогрессирующее истощение раствора реагентами. Этот процесс можно легко продемонстрировать, разрезав цилиндрическую систему выращивания на дискообразные слои и проводя необходимый анализ каждого слоя. На фиг. 3.5 показаны результаты такого анализа для случая тартрата кальция. В гелевом слое, прилежащем к налитому поверх него питающему раствору, содержание винной кислоты полностью истощилось отчасти путем образования кристаллов тартрата кальция, отчасти, как легко показать, путем перехода кислоты в лежащий выше слой раствора. По мере диффузии граница реакции спускается по столбу вниз, как видно на фиг. 3.5. В то же время диффузионные градиенты в общем исчезают (хотя на фиг. 3.5 это не очевидно); такая тенденция усиливается тем, что пробирки имеют конечную длину.

Бок о бок с диффузией основных реагентов происходит диффузия водорода и ионов гидроксила — компонентов, которые определяют локальную величину pH. Форма кривой распределения pH может очень сильно отличаться от концентрационных профилей, показанных на фиг. 3.5. Истощение раствора реагентами может снижать (и зачастую действительно снижает) скорость роста до такого уровня, что практически кристалл перестает расти.

Второй стабилизирующий фактор связан с pH и относящимися к нему явлениями. В случае солей слабых кислот, примером которых служит тартрат кальция, обнаруживается резкое снижение pH в процессе роста кристаллов, поскольку продуктами реакции служат быстро диффундирующие ионы водорода. По мере возрастания кислотного характера раствора (снижения pH до 1) растворимость тартрата кальция увеличивается и может в конце концов наступить состояние, при котором, даже без какой-либо нехватки реагентов, процессы роста и растворе-



Фиг. 3.5. Распределение питательного материала в столбе гелевого раствора тартрата кальция.

1—после 9 дней кристаллизации; 2—после 22 дней. Исследования проводились при комнатной температуре (по данным [6]).

ния уравниваются. Подобные выводы применимы и к выращиванию кальцита, скажем, из  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . В случае  $\text{PbI}_2$  такого образования кислоты не происходит, однако растворимость  $\text{PbI}_2$  в кристаллизационной среде возрастает по мере того, как увеличивается щелочность раствора с увеличением концентрации ацетата калия. Эта соль является одним из продуктов реакции и фактически именно этот щелочной продукт способствует образованию  $\text{PbI}(\text{OH})$  как вторичного продукта (разд. 1.3). Вот почему тонкие палево-желтые иглы этого соединения иногда находят у дна сосудов, в которых ранее выращивали  $\text{PbI}_2$ .

Необходимость в крупных кристаллах неизбежно приводит к вопросу: какие кристаллы уже можно считать достаточно крупными? Ответ, естественно, зависит от характера предполагаемых экспериментов. Современными исследовательскими методами можно получить много информации об очень мелких кристаллах — для большинства лабораторных исследований кристаллы длиной в несколько миллиметров уже достаточны. Для выращивания более крупных кристаллов необходимо ограничивать зародышеобразование (гл. 4), обеспечивать непрерывную подпитку реагентами и удалять продукты реакции. Проблему подпитки можно разрешить посредством специального резервуара и проточной системы. Для удаления продуктов

реакции проще всего воспользоваться описанным в разд. 1.3 процессом разложения комплексов, при котором один из концов диффузионного столба постоянно контактирует с дистиллированной водой. Подобными приемами можно воспользоваться и для других типов ростовых систем, хотя и с несколько иными вариантами решений.

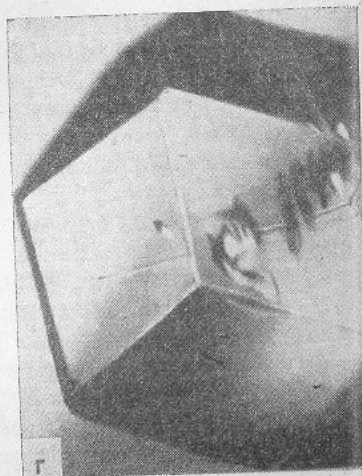
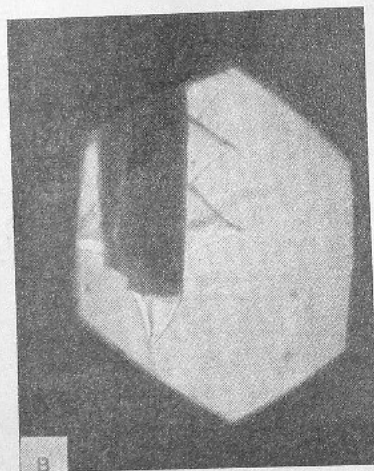
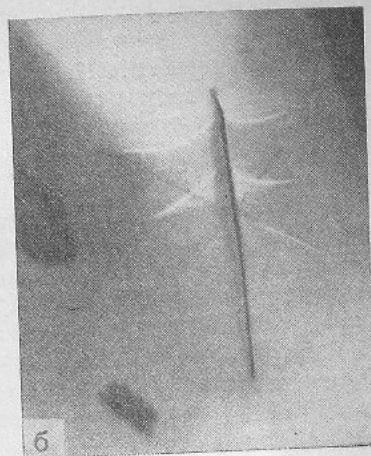
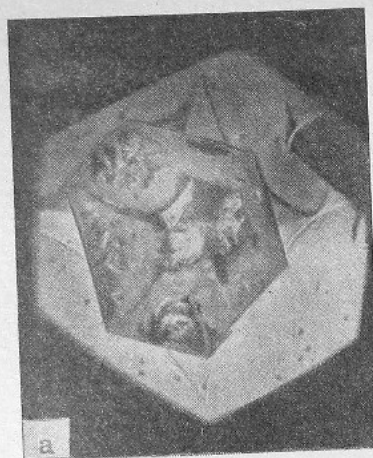
Если описанные выше приемы для выращивания крупных кристаллов непригодны или неудобны, то можно пересаживать кристаллы из истощенного гелевого раствора в новый. В процессе такого переноса с кристаллами следует обращаться крайне осторожно, чтобы не нарушить их поверхность. Один из приемов состоит в том, что такой кристалл помещают на поверхность застывшего геля в пробирке и заливают его новой порцией раствора метасиликата натрия, которому затем дают застыть. Перед тем как залить пробирку слоем питающего раствора, температуру системы можно кратковременно повысить, чтобы растворить поверхностный слой кристалла, который мог оказаться нарушенным. Граница между новым и старым гелем обычно служит участком повышенного зародышеобразования; для того чтобы ослабить этот эффект, поверхность старого геля следует защитить от попадания пыли при соприкосновении с воздухом. С учетом описанных здесь мер предосторожностей удавалось многократно пересаживать кристаллы [5] и таким образом увеличивать их размеры на каждой стадии. Для тартратов кальция и меди эта операция проводилась до четырех раз [14], причем общий вес удавалось умножать до 19 раз. Факторы умножения всегда обнаруживали статистический разброс. Подобные эксперименты проводились и с кальцием, однако этот метод применим далеко не всегда, и будущее покажет, насколько он гибок.

Критерием успеха пересаживания служит, конечно, степень упорядочения на границе между старым и новым кристаллическими слоями. Эта степень очень сильно зависит от того, какими приемами пользовались в процессе пересаживания. Травление перед наращиванием способствует упорядочению. Эту операцию можно проводить разными способами: вне геля и внутри его (перед добавлением нового питающего раствора); с одновременным нагревом (см. выше) или без него. По причинам, которые обсуждаются в разд. 3.3, предпочтительнее травить кристалл непосредственно в гелевом растворе. В этом случае,

например, для тартрата кальция ни при каких обстоятельствах не удастся визуально выявить границу. Несовершенные границы (если они образуются) содержат включения натрия и кремния. Кремний присутствует, как правило, в виде компонента «захваченного» геля. Обе эти примеси неоднородно распределены в граничном слое, имеющем толщину от 50 до 150 мкм [14], причем распределения их не совпадают, как можно убедиться с помощью сканирующего микроанализатора. Если травление в растворе проведено в достаточной степени, то на границе между выращенным слоем и затравкой такие загрязнения зачастую не обнаруживаются. Для того чтобы травление оказалось эффективным, гелевый раствор должен быть достаточно кислым, например иметь  $\text{pH} = 3$ . Эксперименты, которые показали бы, каким образом включения в выращенных кристаллах связаны с плотностью геля, до сих пор не проводились.

### 3.3. Образование полостей

При росте кристаллов в первичной гелевой среде вокруг них часто образуются небольшие полости (cusps), т. е. участки, в которых гель растрескивается и отслаивается от кристалла. Эти полости могут быть сравнительно крупными (и потому обнаружимы невооруженным глазом), но иногда едва уловимы, и тогда только с помощью микроскопа можно убедиться в их существовании. Те из полостей, которые обнаруживаются в непосредственной близости от кристаллов, обусловлены, по-видимому, давлением выступающих участков растущей поверхности, которое вызывает смещение геля. Такие картины наблюдались на различных кристаллах, и хотелось бы думать, что в той или иной форме они присутствуют всегда, однако на примере кальцита (3.4) будет показано, что возможны и исключения. Примеры полостей иллюстрируются фиг. 3.6. Нет сомнения в том, что эти полости заполнены раствором, хотя долгое время вызывало удивление, каким образом кристаллы, соприкасающиеся с гелем, растут так, как будто никакого геля не существует. Содержимое полостей никогда ранее не анализировалось. Для полноты картины необходимо предположить, что концентрация раствора в них равна концентрации на других участках поверхности растущего кристалла. Недавнее



Ф и г. 3.6. Образование полостей.  
*a*—*г*—подистый свинец; *г*—тарtrate натрия (по данным Ханок, частное сообщение).

исследование Ханок [15] проясняет эту ситуацию. Можно видеть, особенно на фиг. 3.6, *г*, что соседние полости фактически соединяются. Следовательно, кристалл почти полностью окружен, но не гелем, а раствором. Таким образом, гипотеза о равенстве концентраций на разных участках кристаллической поверхности становится гораздо более правдоподобной. Итак, кристаллы зарождаются в геле, но чем дальше, тем в большей степени они растут из раствора (разумеется, за исключением нескольких точек подставки, где кристалл соприкасается непосредственно с гелем). Диффузионный процесс доставляет кристаллизующий материал в полости и, таким образом, определяет скорость роста. Маловероятно при этом, чтобы конвекционные потоки играли сколько-нибудь заметную роль, поскольку объемы полостей малы.

Проведенное выше рассуждение применимо к первичному процессу, в котором рост кристалла идет бок о бок с развитием полостей. Пересадка кристаллов, сопровождаемая немедленным продолжением роста, нарушает это соответствие, поскольку кристаллы заметных размеров помещают в гелевую среду, не содержащую первоначально полостей. В этих случаях рост должен обеспечиваться диффузией сквозь гель до тех пор, пока процесс роста сам не обеспечит образование полостей. Следовательно, начальная стадия при пересаживании сходна с начальной стадией первичного роста, во время которой опасность захвата кристаллом вещества геля максимальна. Такое представление согласуется с описанными выше экспериментами по пересадке и может, кроме того, дать новое объяснение ростовым свиям (разд. 3.1). Если, однако, пересаженный кристалл подвергается достаточно длительному обтаиванию, то опасность захвата резко снижается, поскольку на начальной стадии кристалл растет из раствора и практически не соприкасается с гелем [14].

И на последующих стадиях рост кристаллов в гелевых растворах отличается от обычного в нескольких, признаваемых важными отношениях. Гель, окружающий кристалл, допускает диффузию, которая стремится пополнить в полости запасы кристаллизующего вещества, потребляемые растущим кристаллом. Гель, кроме того, защищает зону кристаллизации от попадания в нее вторичных (инородных) зародышей. Наконец, вследствие ма-



лости объема полостей концентрация в них кристаллизуемого материала саморегулируема в том же смысле, что и поверхностное пересыщение, обсуждавшееся в разд. 3.1.

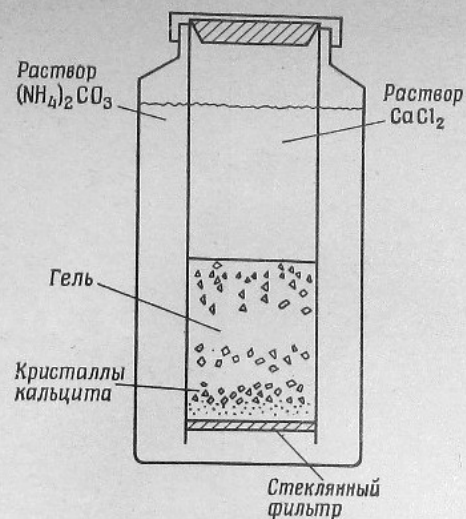
### 3.4. Смешанные методики; рост кристаллов кальцита

Если не учитывать описанного выше образования полостей, то во всех случаях кристаллизации из щелочных растворов (разд. 1.3) кристаллы полностью (по крайней мере на начальных стадиях) оказываются окруженными гелем. Для многих типов кристаллов гелевая среда благоприятна в том смысле, что она тормозит зародышеобразование, однако впоследствии, на стадии собственно роста, роль геля не всегда положительна. Обычно приподнимание силикагеля растущим кристаллом настолько мало, что им можно пренебречь, однако в случае, например, кальцита ситуация совсем иная.

Широко известно применение кристаллов кальцита в оптических приборах и лазерной технике; запасы природного кальцита близки к истощению, поэтому особый интерес проявляется к любым методам получения искусственных кристаллов этого материала. Ранее попытки выращивать кристаллы карбоната кальция гидротермальным методом предпринимали Икорникова и Бутузов [16], опыты по выращиванию кальцита из обычных растворов проводили Грузенский [17] и Кашпар [18], а электролитическим путем — Барта и Жемличка [19]. Морзе и Донней [20] и Маккоули [21] описали рост кристаллов кальцита в гелях, причем в работе [21] основное внимание уделено механизму роста и фазовым соотношениям. Эта проблема представляет интерес, помимо прочего, в связи с отложениями карбоната кальция в человеческом организме [22].

В гелях на основе метасиликата натрия кальцит образуется путем взаимодействия карбонатов с солями кальция [23, 24]. Для выращивания кристаллов по этой реакции предложено два метода [25].

В первом из них гель сам по себе содержит карбонат. Готовят смесь водных растворов Na-метасиликата и какого-нибудь карбоната, причем величину pH доводят до 7—8 (обычно с помощью уксусной кислоты). После того как гель застывает, раствор кальциевой соли наливают

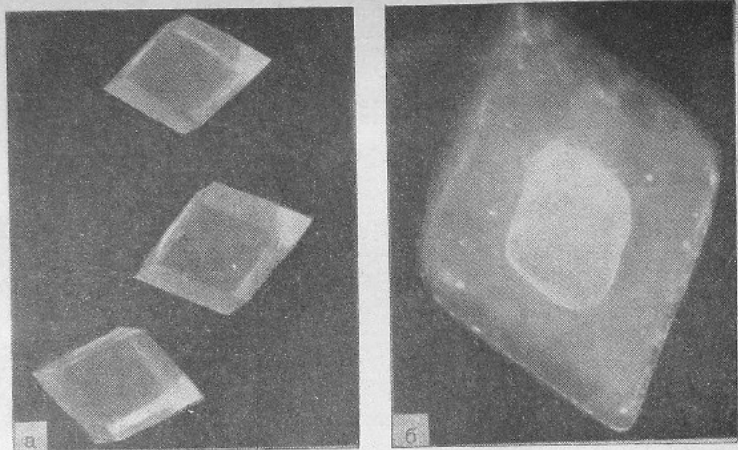


Фиг. 3.7. Рост кристаллов кальцита в сосудах, снабженных дисками из спеченного стекла (по данным [25]).

поверх геля и дают возможность ей продиффундировать в гель. Попытки смешивать соль кальция с гелем оказались безуспешными, поскольку при значениях  $\text{pH} \geq 7$  образуется осадок силиката кальция. При более низких значениях pH этого осаждения удастся избежать, но возникает опасность образования  $\text{CO}_2$ , который может разрушить гель.

Во втором методе нейтральный гель первоначально не содержит ионов кальция и карбоната. Эти реагенты диффундируют в гель с двух сторон и при взаимодействии образуют кальцит. Такой процесс удобно проводить в U-образных трубках или в сосудах, снабженных фильтром из спеченного стекла (фиг. 3.7).

Эти два метода, по-видимому, мало различаются по своим достоинствам; оба они позволяют за 6—10 недель вырастить хорошо ограненные ромбоэдри кальцита размерами до 5 мм. При этом образуется также некоторое количество сферолитов арагонита и виверита. Эти три модификации карбоната кальция были идентифицированы путем сравнения их  $d$ -параметров со значениями, приведенными в справочниках [26, 27]. Для роста кристаллов

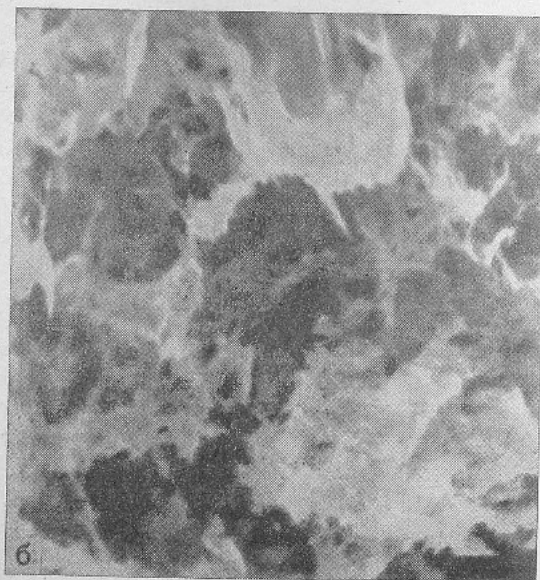


Ф и г. 3.8. Кристаллы кальцита, выращенные в гелях.  
 а—исходная форма (максимальный линейный размер 3,5 мм); б—после частичного растворения в кислоте (по данным [25]).

кальцита оптимальны, по-видимому, комнатные температуры ( $\sim 25^\circ \text{C}$ ). Повышенные температуры ( $\sim 70^\circ \text{C}$ ) более благоприятны для образования арагонита [28, 29]; кроме того, они вызывают образование пузырьков, которые разрушают гелевую структуру.

Для описываемого процесса рекомендуется использовать следующие реактивы: гелеобразующий раствор  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (марки ч.д.а.) с концентрациями от 0,17 до 0,23 М; источники ионов карбоната — растворы  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (рН = 11,6),  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (рН = 9),  $\text{NaHCO}_3$  (рН = 8,6) или  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  (рН = 8,4); источником кальция может служить  $\text{CaCl}_2$  или ацетат кальция  $\text{CaAc}_2$ . Оказалось, что сочетание  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  и  $\text{CaCl}_2$  в равных концентрациях дает наилучшие результаты. Раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  менее пригоден из-за высокого значения рН, который при нейтрализации дает высокие концентрации ацетата натрия. Это в свою очередь отрицательно влияет на качество образующихся кристаллов, в то время как  $\text{NH}_4$ -ацетат, по-видимому, такого эффекта не вызывает.

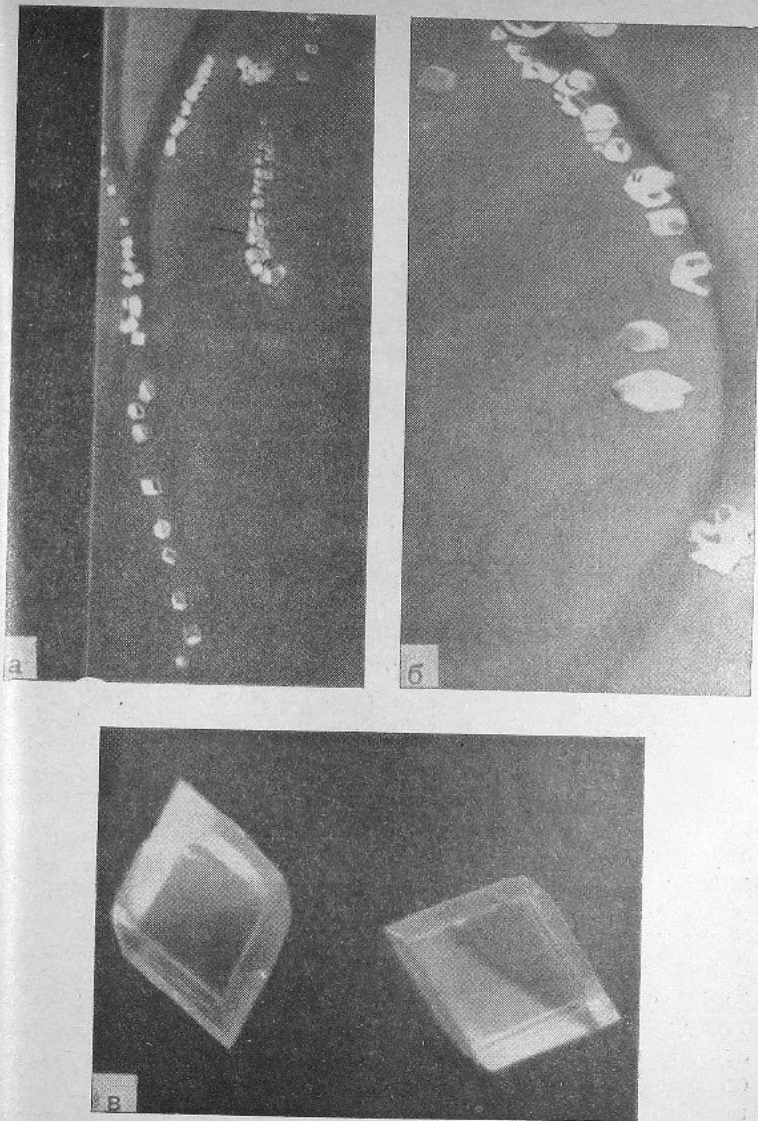
Выращенные таким путем кристаллы представляют собой хорошо ограниченные ромбоэдры (фиг. 3.8, а), однако почти всегда мутные, очевидно, из-за включений. Спек-



Ф и г. 3.9. Структуры силикагелей, выявляемые с помощью расторового электронного микроскопа после высушивания путем замораживания в вакууме.  $\times 2300$ .  
 а — после растворения выращенного кристалла; б — обычная кристаллизационная среда (по данным [25]).

тральный и рентгеновский микроанализы показали, что кристаллы содержат от  $10^{-3}$  до  $10^{-2}\%$  Mg и, что гораздо важнее, от 0,45 до 1,7%  $\text{SiO}_2$ , если их выращивали в гелях с плотностью, изменяющейся от 1,02 до 1,03 г/см<sup>3</sup>. Несмотря на такое большое содержание примесей, кристаллы имели хорошо развитые, гладкие грани. В результате растворения мутного кристалла в кислоте образуется остаток, который по форме повторяет исходный образец; это явление иллюстрируется фиг. 3.8,б. Непрозрачная сердцевина представляет собой остаток выращенного кристалла кальцита, а окружающая ее часть кристалла оказывается силикагелем, в чем можно убедиться с помощью описанной в разд. 4.5 методики замораживания в вакууме [30], причем можно показать, что этот силикагель обладает структурой исходной кристаллизационной среды (фиг. 3.9). Мутные кристаллы совершенно не содержат воды. Это с очевидностью следует из того, что силикатный каркас, который образует гелевую структуру, входит в растущий кристалл более или менее нетронутым. В этом отношении кальцит резко отличается от других выращенных в гелях кристаллов (например, тартрата кальция), которые совсем не содержат примесей кремнезема. При образовании этих кристаллов гель надежно оттесняется растущей кристаллической гранью, в то время как кальцит оказывается пронизанным силикатным каркасом, хотя и сохраняет высокую степень ближнего порядка. В этом отношении кристаллы кальцита, выращенные в гелях, напоминают некоторые природные структуры кальцита, например структуры типа морского ежа.

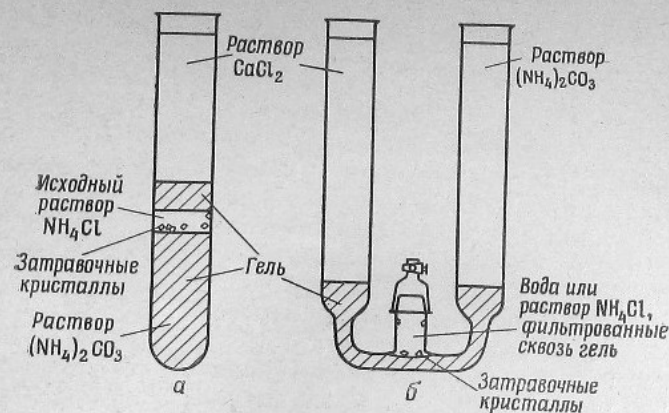
Было обнаружено, что некоторое число кристаллов кальцита образуется в расщелинах, т. е. фактически на границе между гелем и обычным раствором. При этом та часть кристалла, которая растет в геле, оказывается мутной, а часть, растущая в растворе — прозрачной. Такие две области в кристалле отчетливо видны на фиг. 3.10. Подобные картины наблюдались также в кристаллах арагонита и витерита, выращенных в гелях. Эти факты наводят на мысль о том, что кристаллы кальцита, а также иных материалов, которые, как оказывается, ведут себя подобным образом, вовсе не следует выращивать в гелях. Их следует выращивать в обычных растворах, но при этом по возможности не упускать выгод, обеспечиваемых гелевым методом. Так, раствор необходимо заключать в



Фиг. 3.10. Кристаллы кальцита с зонарной структурой. а, б — кристаллы росли частично в растворе; в — границы гелевых включений (по данным [25]).

полость очень малого объема с тем, чтобы концентрацию питательного материала в нем регулировать в соответствии с потреблением растущего кристалла. Для этого размеры полости должны быть всегда сравнимы с объемом растущего кристалла — такое условие выполнить нелегко, особенно на начальных стадиях роста. Питающая компонента раствора должна подводиться к кристаллу путем диффузии, чтобы обеспечить саморегулирование граничной концентрации (разд. 3.1). Диффузионная среда должна быть гелевой по природе, с тем чтобы воспрепятствовать проникновению вторичных (или инородных) зародышей к растущей поверхности кристалла (гл. 4). Таковы оптимальные условия; они отличают предполагаемую кристаллизационную систему от сходной в остальном с нею, запатентованной Торгесеном и Пайзером [31]. Кристаллизационную полость с раствором можно затравливать небольшим кристалликом кальцита, полученным в обычной гелевой системе, однако предпочтение следовало бы отдать иным источникам, особенно если они обеспечивают прозрачные затравки.

В настоящее время гибридные системы такого рода разрабатываются, однако они еще далеки от совершенства. На фиг. 3.11 приведены схемы двух успешно используемых гибридных систем, хотя они явно не удовлетворяют условию малости объема. В системе с пробиркой (фиг. 3.11, а) раствор метасиликата натрия наливают поверх сильно концентрированного раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и дают образоваться гелю, причем нижняя часть раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  остается свободной от геля. Затем поверх образовавшегося геля наливают питательный раствор  $\text{CaCl}_2$ . При этом кристаллы образуются преимущественно в слое раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Нежелательное зародышеобразование на стенках пробирки можно ослабить, покрывая их предварительно слоем геля. Вторая система, изображенная на фиг. 3.11, б, предполагает диффузию реагентов (каждого сквозь собственный столб геля), причем сама кристаллизационная среда также должна быть предварительно отфильтрована подобным образом. На затравке происходит эпитаксиальный рост, причем новые слои прозрачны независимо от того, содержит затравка силикатный каркас или нет. Если затравка сама по себе прозрачна, то никакой границы между подложкой и новым слоем обнаружить не удастся. Сообщалось [25] о 10-кратном увеличении веса. Насколь-



Фиг. 3.11. Системы для выращивания кальцита в гелях гибридными методами.  
а—метод пробирки; б—метод U-образной трубки (по данным [25]).

ко известно, до сих пор не удавалось получить достаточно крупных кристаллов, пригодных для оптических применений, однако имеются все основания полагать, что метод кристаллизации в гелях окажется полезным для этих целей. Математический анализ диффузионных потоков и, в частности, возникающих при этом локальных пересыщений был выполнен недавно Лендвеем [32].

Описанные выше методы могут быть использованы также для выращивания легированных кристаллов. Лигатуру в виде хлоридов или нитратов можно ввести либо в раствор метасиликата натрия (до образования геля), либо в питательный раствор, заливаемый поверх геля. Малые количества лигатуры, по-видимому, не влияют на габитус кристаллов, однако в высоких концентрациях примеси препятствуют образованию правильных ромбоэдров. Максимально допустимые концентрации, не нарушающие еще регулярного роста, различны для ионов разных металлов [25]. Для  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  они составляют  $\sim 10^{-3}$  М по отношению к гелю или в 5—20 раз выше по отношению к питательному раствору. Для  $\text{Cr}^{3+}$  максимальная концентрация составляет  $\sim 0,1$  М по отношению к гелю. Так уж получилось, что все эти металлы образуют гидроксиды, нерастворимые в чистой воде, но зато слабо растворимые в присутствии  $\text{NH}_4\text{OH}$  или солей аммония. Для  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  максимально

допустимые концентрации в геле составляют  $\sim 10^{-4}$  М или даже слишком малы, чтобы их с уверенностью можно было измерить. Гидроокиси и карбонаты этих металлов еще менее растворимы (в условиях, при которых ведут кристаллизацию), чем перечисленные выше. Поэтому есть основания полагать, что еще до захвата их выращиваемыми кристаллами они выпадают из раствора в виде микрокристаллов; тогда они должны действовать как гетерогенные зародыши (разд. 4.3), на которых, как предположил Маккоули [21], эпитаксиальным образом осаждается карбонат кальция. Эпитаксия должна привести к формам роста, которые не имеют прямого отношения к ромбоэдру, образующимся при более низких концентрациях лигатуры. Тот же эффект, но при более высоких концентрациях, должен наблюдаться и для металлов, образующих более растворимые гидроокиси и карбонаты. Такое объяснение согласуется с тем фактом, что при концентрациях лигатуры, достаточно высоких, чтобы нарушить регулярный рост, отмечается и повышенное зародышеобразование. При этом следует учитывать и валентности ионов, однако высокие значения допустимых концентраций  $\text{Cr}^{3+}$  не вписываются в такую модель.

Коэффициент захвата примесей кристаллами по отношению к средней концентрации их в геле равен приблизительно 100. Эта высокая цифра обусловлена, по-видимому, тем фактом, что вокруг растущего кристалла устанавливается собственный радиальный концентрационный градиент примеси. Поэтому объем, из которого кристалл питается примесью, вероятно, во много раз больше объема, из которого происходит собственно рост. Рентгеновский микроанализ показал [25], что примеси распределены в кристалле равномерно или, во всяком случае, не образуют скоплений независимо от того, высаживаются они на силикатных каркасах или нет. Из перечисленных выше примесей лишь Mn вызывал фотолюминесценцию (оранжевую) и катодолюминесценцию (красную) выращенных кристаллов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Vand V., Vedam K., Stein R., *J. Appl. Phys.*, **37**, 2551 (1966).
2. Frank F. C., *Proc. Roy. Soc.*, **201A**, 586 (1950).
3. Sultan F. S. A., *Phil. Mag.*, **43**, 1099 (1952).

4. Henisch H. K., Hanoka J. L., Dennis J., *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 627 (1965).
5. Dennis J., Henisch H. K., *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 263 (1967).
6. Dennis J., *Crystal Growth in Gels*, Pennsylvania State Univ. Thesis, 1967.
7. Faust J. W., Pennsylvania State Univ. (частное сообщение), 1968.
8. Egli P. H., Johnson L. R., в книге «The Art and Science of Growing Crystals» (ed. J. J. Gilman), John Wiley, New York, 1963; русский перевод: Теория и практика выращивания кристаллов, М., изд-во «Металлургия», 1968, стр. 213.
9. Armington A. F., O'Conner J. J., Di Pietro M. A., Air Force Cambridge Research Lab. (Ref. 67-1304), Physical Science Research Paper № 325, May, 1967.
10. Jagodzinski H., в книге «Crystallography and Crystal Perfection» (ed. G. N. Ramachandran), Acad. Press, New York, 1963, p. 177.
11. Washburn J., в книге «Growth and Perfection of Crystals» (Eds. R. H. Dornan, B. W. Roberts, D. Turnbull), John Wiley, New York, 1958, p. 342.
12. de Haan Y. M., *Nature*, **200**, 876 (1963).
13. Хаимов-Мальков В. Я., Кристаллография, **3**, 488 (1958).
14. Bulger G., Pennsylvania State Univ. (частное сообщение).
15. Hanoka J. I., *J. Appl. Phys.*, **40**, 2694 (1969).
16. Икорникова Н. Ю., Бутузов В. П., ДАН СССР, **111**, 105 (1956).
17. Gruzensky P. M., *J. Phys. Chem. Solids*, Suppl. № 1, 365 (1967).
18. Кашпар Я., в сб. «Рост кристаллов», т. 2, Изд-во АН СССР, М., 1959, стр. 73.
19. Bárta C., Žemlička J., Institute of Solid State Physics, Prague (частное сообщение), 1967.
20. Morse M. H., Donnay D. H., *Bull. Soc. Franc. Mineral.*, **54**, 19 (1931).
21. McCauley J. W., M. S. Thesis in Geochemistry and Mineralogy, Pennsylvania State Univ., June, 1965.
22. Béch C. W., Bender M. J., *J. of Urology*, **101**, 208 (1969); Pfeifer R. R., *Research Today*, **15**, 2 (1959), Eli Lilly Co., Indianapolis.
23. Hatschek E., *Kolloid Zeitschrift*, **8**, 13 (1911).
24. Fisher L. W., Simons F. L., *Amer. Mineral.*, **11**, 124 (1926).
25. Nickl J., Henisch H. K., *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 1258 (1969).

26. Swanson H. E., Fuyat R. K., *NBS Circular*, 539, II, 51 (1953) and III, 54 (1953).
27. McConnell J. D. C., *Min. Mag.*, 32, 535 (1960).
28. Kitano Y., *Bull. Chem. Soc. Japan.*, 35, 1980 (1962).
29. Dekeyser W. L., Degueldre L., *Bull. Soc. Chem. Belg.*, 49, 40 (1950).
30. Halberstadt E. S., Henisch H. K., Nicki J., White E. W., *J. Colloid and Interface Science*, 24, 461 (1969).
31. Torgesen J. L., Peiser H. S., *Methods and Apparatus for Growing Single Crystals of Slightly Soluble Substances*, nat. США 3371038, February 27, 1968.
32. Lendvay O., *Magyar Fiz. Fol.*, 8, 231 (1965); Air Force Cambridge Research Lab., Translation № 51, Ref. 69-0275, June, 1969.

## 4. ОБРАЗОВАНИЕ ЗАРОДЫШЕЙ

### 4.1. Общие представления

Проблема образования зародышей играет на практике решающую роль, поскольку кристаллы, растущие в той или иной системе с гелем, конкурируют между собой за растворенный материал. Эта конкуренция ограничивает размеры и совершенство кристаллов, и, очевидно, возникает потребность в подавлении зародышеобразования до такой степени, чтобы (в идеальном случае) рос единственный кристалл в заданном месте. Существующими приемами пока не удается достичь такого уровня управления процессом, хотя, возможно, когда-нибудь к этому приблизятся. С появлением дислокационной теории роста кристаллов, развитой Франком с сотр. [1—3], наши представления о том, каким образом растет уже возникший кристалл, существенно расширились. Однако количество надежной информации о природе начальных стадий образования кристаллов все еще остается незначительным. Эксперименты по зародышеобразованию во всех случаях трудны, но они, очевидно, наиболее просты для случаев роста кристаллов из пара или из расплава, поскольку такие системы содержат единственное вещество. Заранее можно утверждать, что эти эксперименты более сложны для растворов, поскольку приходится учитывать взаимодействие растворителя и растворенного вещества на поверхности зародышей и, кроме того, зародыши могут захватывать (в качестве примеси) растворитель [4].

Рост кристаллов в гелях представляет собой, очевидно, вариант процесса роста в растворах, и, кроме того, здесь возникает дополнительное усложнение из-за присутствия геля. В этом смысле системы с гелями мало пригодны для фундаментальных исследований зародышеобразования. По этой причине в системах с гелями детальный

количественный анализ (хотя он с первого взгляда и напрашивается) представляется, по крайней мере до поры до времени, бесполезным. С другой стороны, теперь уже абсолютно ясно, что гели снижают вероятность образования зародышей и в этом смысле обеспечивают определенные исследовательские возможности, отсутствующие в экспериментах по росту в обычных жидких средах. Подавлением зародышеобразования (см. ниже) системы с гелями отличаются от обычных систем, в которых иногда приходится растить кристаллы в диффузионном режиме [5].

Уже давно известно, что процесс образования кристаллов чувствителен к присутствию примесей. Первые систематические количественные исследования такого рода (главным образом по кристаллизации из расплава) проводил Тамман [6]. Он установил, что и растворимые и нерастворимые (например, порошок кварца) добавки могут ускорять кристаллизацию. С тех пор различают два основных механизма зародышеобразования: гомогенный, который в принципе не требует присутствия инородных веществ (хотя и может быть подвержен их влиянию), и гетерогенный, нуждающийся в готовой инородной кристаллической подложке или частице, на которой мог бы осесть новый материал из пара, расплава или раствора. В этом втором случае фактически имеют дело с вариантом эпитаксиального роста кристаллов. Полагают, например, что иодистое серебро служит наиболее подходящим инородным зародышем для образования облаков благодаря тому, что постоянная решетки этого вещества близка к постоянной решетки льда [7]. Аналогично, микрорешетки сернокислого натрия служат прекрасными подложками для кристаллизации углекислого натрия, а фосфаты можно использовать для инициирования кристаллизации в растворах арсенатов [8]. Вопрос о том, в какой степени инородными зародышами могут служить некристаллические частицы, остается открытым.

На практике невозможно полностью избавить систему от инородных частиц, поэтому не может быть уверенности в том, что зарождение, считающееся гомогенным, в действительности является таковым. С другой стороны, можно указать эксперименты (разд. 4.2), которые свидетельствуют о том, что существуют оба механизма зародышеобразования и что, в частности, в гелях часто доминирует

гомогенный механизм. Из двух процессов (гомогенного и гетерогенного) энергетически выгоднее второй, при котором вещество осаждается на готовую затравку. Поэтому он происходит при более низких пересыщениях, и следует ожидать, что гомогенный процесс будет заторможен до тех пор, пока не исчерпаются все имеющиеся в наличии гетерогенные зародыши. Поскольку эпитаксиальный рост как таковой позволяет проводить эксперимент на макроскопическом уровне, его механизм понят лучше. Тем не менее все еще остается неясным, в какой степени существенна близость параметров решеток подложки и нарастающего слоя, для того чтобы образовался монокристалл. Более того, присутствие инородных атомов может влиять на энергию взаимосвязи и, следовательно, на вероятность гетерогенного зародышеобразования. Ряд исследователей изучали механизм, которым различные кристаллические объекты воздействуют на кристаллизацию из раствора [7, 9, 10]. Диапазон возможных вариантов, очевидно, очень широк: от полного расхождения в параметрах решетки, с одной стороны, до случая изоморфного сходства подложки и нарастающего кристалла, с другой. Обзор «каталитического зарождения», как называют иногда этот процесс, проведен Тэрнбаллом и Воннегутом [11], хотя с момента публикации (1952) появилось множество работ на эту тему<sup>1</sup>.

В основу всех теорий гомогенного зародышеобразования положено представление о критическом зародыше. Принято считать, что под действием случайных столкновений некоторое число атомов, ионов или молекул может объединиться, образуя зародыш кристалла. Простой энергетический анализ показывает, что такое объединение частиц с высокой долей вероятности должно растворяться вновь и вновь до тех пор, пока зародыш не достигнет некоторого критического (минимального) размера. По достижении этого размера условия для разрастания зародыша энергетически благоприятны. Это вовсе не означает, что всякий макрокристалл обязательно будет расти: необходимо еще, чтобы раствор был в достаточной степени

<sup>1</sup> Из недавних обзоров см., например, статью W. S. Pashley, *Adv. Phys.*, 14, 327 (1965), и монографию Л. С. Палатника и И. И. Папинова «Эпитаксиальные пленки», изд-во «Наука», 1971. — *Прим. перев.*

концентрированным. Однако это означает, что при существующих условиях закритический кристалл устойчив. Если эти условия изменятся, например из-за появления новых концентрационных градиентов при росте соседних кристаллов, то соответственно скорость роста рассматриваемого кристалла изменится и даже может стать отрицательной. Довольно часто наблюдают, как крупные кристаллы растут за счет растворения более мелких, часть из которых может полностью исчезнуть<sup>1</sup>. Физическая реальность критических зародышей впервые была продемонстрирована Оствальдом [12], и с тех пор предпринималось множество попыток определить их типичные размеры. Однако вследствие чрезмерной малости критических зародышей точные измерения практически невозможны, а рассчитанные значения очень сильно зависят от сделанных предположений, многие из которых не могут быть независимым образом проверены. Расчеты [13], основанные на простейших (хотя и не вполне правдоподобных) моделях, дают слишком малые значения критических радиусов ( $\sim 10\text{Å}$ ), чтобы их можно было бы увидеть даже в электронном микроскопе. Поэтому выводы, которые делают на основе таких наблюдений, неизбежно носят косвенный характер.

При анализе явлений зародышеобразования в растворах обычно основываются на аналогиях с зарождением в паровой фазе [8]<sup>2</sup>. Хорошо известно, что над малыми капельками радиуса  $r$  давление пара  $p_r$  выше, чем над плоской поверхностью жидкости. Эта зависимость выражается так называемой формулой Гиббса—Томсона, которую можно записать в виде

$$\lg \frac{p_r}{p_\infty} = \frac{2M\sigma}{RT\rho r} \quad (4.1)$$

Здесь  $M$  — молекулярный вес,  $\sigma$  — удельная поверхностная энергия (предполагается, что в данном случае она от  $r$  не зависит),  $R$  — газовая постоянная,  $T$  — температура,  $\rho$  — плотность материала капельки. Упомяну-

<sup>1</sup> См., например, статью Гордеевой Н. В., Шубникова А. В., *Кристаллография*, 12, 186 (1967). — *Прим. перев.*

<sup>2</sup> Подробнее об этом см. в недавних обзорах: сб. «Физика тонких пленок», изд-во «Мир», 1970, т. 4, стр. 123; К. Чопра, «Электрические явления в тонких пленках», изд-во «Мир», 1972, стр. 11 — 126. — *Прим. перев.*

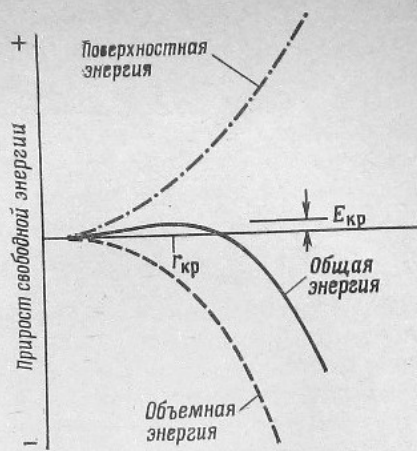
тые выше аналогии основаны на представлении, что величину  $p_r/p_\infty$  в случае раствора можно просто заменить макроскопическим пересыщением, причем насыщению соответствует концентрация раствора  $C_\infty$ , при котором могли бы зарождаться частицы с бесконечно большим радиусом. Для зарождения более мелких частиц необходимы более высокие концентрации  $C_r$ , определяемые формулой

$$\lg \frac{C_r}{C_\infty} = \lg S_r = \frac{2M\sigma}{RT\rho r}, \quad (4.2)$$

которая дает также необходимое минимальное значение для макроскопического пересыщения  $S$ . Хорошо известно, что растворимость мелких твердых частиц выше, чем растворимость крупных. Этот факт впервые был проанализирован Оствальдом в 1900 г. и с тех пор неоднократно подвергался уточнениям и проверкам [14—17].

В этом смысле аналогия с давлением пара малых капелек действительно существует. Уже давно стало ясным, что должны возникнуть затруднения в интерпретации этой формулы по мере приближения радиуса частиц  $r$  к нулю. Для того чтобы избежать этих трудностей, Кнапп [18] постулировал, что частицы несут на себе небольшой электрический заряд, который, как можно показать, действует в направлении снижения пересыщения при очень малых значениях  $r$ . Дополнительные поправки [17] учитывали диссоциацию раствора и ряд других факторов. Формула (4.2) и ее производные могут служить разумным приближением к действительности, однако сами по себе они не в состоянии разрешить всю проблему образования зародышей. Поэтому необходимо обратиться к аргументации более общего характера. Классический аргумент такого рода состоит в том, что при образовании однородного сферического зародыша радиуса  $r$  высвобождается энергия  $\frac{4}{3}\pi r^3\rho L$ , где  $L$  — теплота перехода (в данном случае теплота растворения). С другой стороны, на образование поверхности затрачивается энергия  $4\pi r^2\sigma$ . Были проанализированы и зародыши иной (кроме сферической) формы; поскольку, однако, точный характер зависимости  $\sigma$  от рода кристаллической грани неизвестен, такие геометрические поправки бесполезны. Зависимость суммарного изменения энергии от радиуса  $r$ , очевидно, следует кривой, приведенной на фиг. 4.1, где положение макси-





Фиг. 4.1. Вклады объемной и поверхностной энергии в общую энергию частицы и образование критического зародыша радиуса  $r_{кр}$ . Классическая картина для совершенного зародыша сферической формы.

мума определяет критический радиус  $r_{кр}$ , описываемый формулой

$$r_{кр} = \frac{2\sigma}{\rho L} \quad (4.3)$$

Энергия, затрачиваемая на образование такого зародыша, оказывается равной

$$E_{кр} = \frac{16\pi\sigma^3}{3\rho^2 L^2}, \quad (4.4)$$

а вероятность его образования пропорциональна  $\exp(-E_{кр}/RT)$ . При заданных температуре и давлении среднее значение  $E_{кр}$  должно быть постоянным, однако локальные и временные флуктуации от этого среднего значения вполне возможны. Образование зародышей наиболее вероятно в точках, соответствующих временным минимумам.

Изложенная модель является классической, она, очевидно, содержит множество упрощений. Ее количественные выводы не следует принимать всерьез, но она полезна как основа для качественного анализа. Легко ви-

деть, например, что должна существовать оптимальная температура для образования зародышей. По мере повышения температуры вероятность образования зародышей (при данном значении  $E_{кр}$ ) увеличивается, однако степень пересыщения для частиц критических размеров снижается в соответствии с формулой (4.2):

$$\lg \frac{C_r}{C_\infty} = \lg S_{кр} = \frac{ML}{RT}. \quad (4.5)$$

Существование максимума (при некоторой температуре) для скорости образования зародышей впервые было твердо установлено Тамманом [6], правда, не для растворов, а для переохлажденных расплавов. Значительно позднее Кёппен [19] представил аналогичные доказательства для растворов KCl. При любой температуре зарождение частично затормаживается под действием статистических факторов; дополнительная задержка может быть обусловлена вязкостью среды или другими препятствующими переносу факторами, например присутствием геля в растворе. В динамических условиях это может привести к существенному возрастанию пересыщения.

Модели, постулирующие сферическую форму зародышей, не могут, конечно, объяснить образование кристаллов с различными формами роста. Для ряда случаев известны факторы, благоприятствующие возникновению определенного габитуса. Например, в тех случаях, когда существенную роль играет проблема рассеяния тепла кристаллизации, должны образовываться предпочтительно дендритные и игольчатые кристаллы, характеризующиеся (относительно) большим отношением поверхности к объему. В большинстве других случаев происхождение факторов, определяющих габитус, неясно. Такое положение справедливо вообще, и для случая кристаллизации в гелях не представляет исключения; множество эмпирических наблюдений относительно габитуса описано в монографии Бакли [20]<sup>1</sup>. Габитус кристаллов, очевидно, закладывается уже на начальных стадиях роста, однако существуют некоторые указания на то, что «габитусный код» неоднозначно определяется структурой зародыша: пос-

<sup>1</sup> Более подробно о габитусе растущих кристаллов см. в книге Б. Хонигмана «Рост и форма кристаллов», ИЛ, 1961. — Прим. пер.

ледующие обстоятельства также могут оказывать на него влияние (разд. 4.2).

Эффект макроскопического пересыщения как такового можно продемонстрировать более прямым путем, если записать выражение (4.3) в иной форме, а именно:

$$r_{\text{кр}} = \frac{2\sigma\Omega}{kT \lg S}. \quad (4.6)$$

Здесь  $\Omega$  — молекулярный объем,  $k$  — постоянная Больцмана, а  $\sigma$  выражена в иных, подходящих для этой формулы единицах. При выводе этой формулы учитывается общий вклад в свободную энергию от химического потенциала  $\mu$  каждой частицы, относящейся к раствору [13]. Учитывая, далее, что  $\mu = kT \lg S$ , непосредственно получаем формулу (4.6). Подобным образом для энергии критического зародыша получаем

$$E_{\text{кр}} = \frac{16\pi\sigma^3\Omega^2}{3(kT \lg S)^2}. \quad (4.7)$$

(См. также статьи Беккера [21, 22] и монографию Смакулы [41].)

Таким образом, по мере увеличения пересыщения вероятность зарождения повышается благодаря уменьшению  $E_{\text{кр}}$ . В то же время из формулы (4.7) следует, что можно экспериментировать с растворенными веществами различного молекулярного объема. Это было в достаточной степени проверено для конденсации паров; для кристаллизации из растворов были разработаны более тонкие приемы, учитывающие, например, влияние концентрации раствора на химический потенциал [23]. Энергия фазовой границы  $\sigma$  зависит, конечно, как от рода растворителя, так и от рода растворенного вещества. Этот факт был продемонстрирован классическими экспериментами Амслера и Шерера [24, 25]. Они кристаллизовали КСl из водных растворов, постепенно разбавляемых спиртом; наблюдалось соответствующее изменение вероятности зарождения. Каменецкая [26] показала, что влияние примесей на  $\sigma$  носит очень сложный характер: в одних случаях  $\sigma$  увеличивается, в других уменьшается. Более того, влияние примесей на зарождение по своему характеру может быть совершенно отличным [27] от их же влияния на рост. Помимо исследований, описываемых в последующих

разделах, отсутствуют какие-либо иные сообщения об экспериментах, специально посвященных зародышеобразованию в гелях.

## 4.2. Гомогенное зародышеобразование

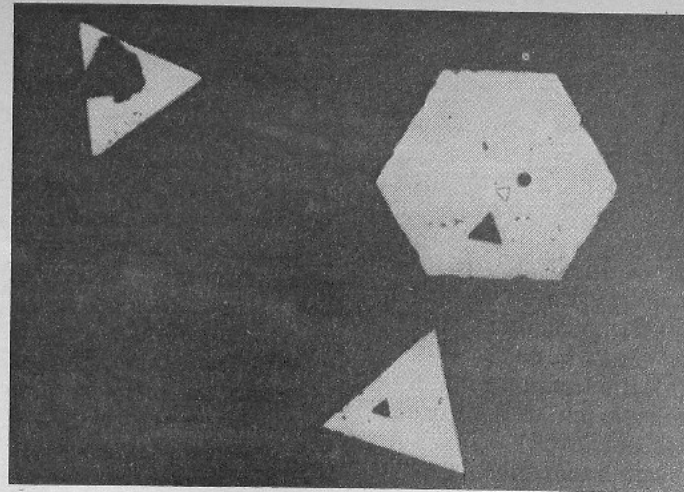
В любой сколько-нибудь хорошо подготовленной системе для роста в гелях развивается небольшое число кристаллов макроскопических размеров, и распознавание механизма зародышеобразования в такой системе — далеко не простое дело. Нет никаких сомнений в том, что возможно гетерогенное образование зародышей. Это явление демонстрировалось преднамеренным введением в систему инородных зародышей [28], а в случае некоторых (но не всех) кристаллов  $\text{PbI}_2$  (разд. 4.3) — обнаружением Ag в центрах роста (причем серебро присутствовало в реакентах в качестве примеси). Основная проблема состоит в том, чтобы выяснить, действительно ли зарождение, которое случается в самых чистых условиях, также является гетерогенным, т. е. зависит от очень мелких, возможно, не обнаружимых никаким анализом инородных частиц или оно является гомогенным и зависит от образования критических зародышей, идентичных по составу с кристаллизующим веществом, и подчиняется термодинамическим закономерностям. Оба эти процесса, очевидно, зависят от концентрации и pH раствора, от примесей и размеров молекул, поэтому бесспорная проверка вряд ли осуществима. Тем не менее описываемые ниже наблюдения [29] в совокупности подтверждают гипотезу о возможности гомогенного зарождения.

(а) Как указывалось в разд. 1.3, при кристаллизации тартрата кальция обычно  $\text{CaCl}_2$  диффундирует из раствора в силикагель, насыщенный винной кислотой. Можно заранее создать в кристаллизационной среде пересыщение относительно тартрата кальция, вводя небольшое количество  $\text{CaCl}_2$  в гель до того, как он застынет. Такой гель прозрачен для невооруженного глаза, однако при исследовании его посредством микроскопа со скрещенными николями ясно видимы многочисленные кристаллиты тартрата кальция. В результате последующей диффузии  $\text{CaCl}_2$  из налитого поверх геля раствора постепенно появляется очень большое число мелких кристаллов, однородно распределенных во всем объеме. Если считать, что

зарождение происходит на инородных частицах, то этот эксперимент должен свидетельствовать о том, что такие частицы однородно распределены по объему геля. Если гель предварительно не насыщают, то в процессе диффузии материала обычно возникает очень неоднородное распределение кристаллов, причем плотность их (на единицу длины пробирки) спадает по мере удаления от границы гель — раствор. Во многих случаях кое-где в нижних участках пробирки в конечном счете образуются хорошие кристаллы (что свидетельствует о достаточно высокой концентрации раствора), в то время как выше, на расстояниях в несколько сантиметров, сколько-нибудь видимые признаки зарождения полностью отсутствуют. Концентрация тартрата кальция должна снижаться по мере удаления от границы гель — раствор. Кроме того, для гетерогенного зарождения требуются пересыщения более низкие, чем для гомогенного. Следовательно, эти наблюдения нельзя объяснить действием инородных зародышей; напротив, мы должны предположить, что гомогенные зародыши критических размеров могут обычным путем возникнуть лишь в некоторых точках геля и лишь при наличии высоких пересыщений.

Осложнение здесь возникает из-за того, что концентрационный градиент не всюду параллелен оси трубки: в непосредственной близости от каждого нового кристалла возникают радиальные (по отношению к нему) компоненты. По мере перекрывания диффузионных областей картина градиентов усложняется. Теперь она зависит от местоположений образовавшихся кристаллов и последовательности их появления.

(б) При исследовании кристаллов  $PbI_2$  на начальных стадиях роста в гелях часто (если не всегда) оказывается, что они не содержат оптически обнаруживаемых дефектов. Такие дефекты возникают на более поздних стадиях роста, тем не менее трудно согласовать геометрическое и структурное совершенство самых мелких и самых тонких кристаллов с какой-либо гипотезой роста на инородных частицах, расположенных (как это должно быть) в центре гексагональных кристалликов  $PbI_2$ . Эти кристаллики очень тонки, однако первоначально они возникли, по-видимому, на трехмерных зародышах. Если существует зачаточная слоистая структура, то кристаллик может несколько утолщаться путем образования на его поверх-



Ф и г. 4.2. Микрофотография кристаллитов металлического золота (по данным [31]).

ности двумерных зародышей (как это описывал Мотт [30]) даже до того, как возникают винтовые дислокации, которым приписывают основную роль при росте в направлении оси  $c$ . Эти дислокации могут возникать при участии посторонних частиц, попадающих на первоначально совершенные поверхности роста. Полагают, что эффективными в этом смысле могут быть не только кристаллические частицы.

(в) Обычно отмечают, что в гелевых растворах можно выращивать множество разнообразных кристаллов, причем кристаллы одних веществ зарождаются очень легко, других — с трудом. (Тартрат кальция служит хорошим демонстрационным кристаллом как раз благодаря тому, что зародыши его образуются с большим трудом.) Эти различия в поведении разных веществ настолько велики, что оказывается трудно объяснить, почему они селективно влияют на частоту зарождения, но в то же время способствуют зарождению широкого класса веществ. Для поддержания гипотезы гетерогенного зарождения пришлось бы постулировать, что разные зародыши эффективны для разных веществ и что эти зародыши встречаются

с различной (хотя и воспроизводимой) частотой в разных гелях. В таком виде эта гипотеза становится слишком сложной и натянутой.

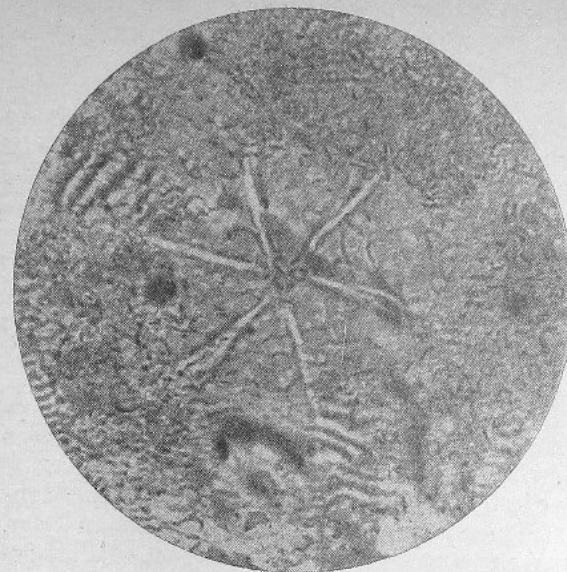
(г) Некоторые системы для кристаллизации в гелях малочувствительны к фильтрованию. Возможно, что по крайней мере некоторые из инородных частиц, способных инициировать зарождение, слишком малы, чтобы эффективно удаляться фильтрованием; однако другие частицы должны быть достаточно крупными, и поэтому в общем случае трудно согласовать эти наблюдения с какой-либо теорией, которая описывает активность таких зародышей (см., однако, разд. 4.3).

(д) В опытах по кристаллизации в гелях металлического золота (из хлорного золота, восстанавливаемого щавелевой кислотой) были получены треугольные и гексагональные пластинки и игольчатые кристаллы; на плоских гранях пластинок иногда обнаруживались гексагональные пирамиды [31]. Эти конфигурации (фиг. 4.2) очень напоминают комплексы вакансий, которые обнаруживаются в закаленном золоте, полученном иными методами. Эти два типа объектов не могут быть сопоставлены иначе, как через некий процесс гомогенного зарождения<sup>1</sup>.

#### 4.3. Гетерогенное зародышеобразование; фильтрование

Вследствие чрезмерной малости частиц, способных инициировать зарождение, четкое обнаружение и идентификация их непосредственно в растворе представляется непростым делом. При росте кристаллов в гелях это удалось лишь однажды — в связи с исследованием происхождения политипизма в  $PbI_2$ , проведенным Ханока [32, 33] (разд. 5.1). В ряде опытов у дна пробирок образовывалось множество мелких кристаллов (хотя в иных случаях число кристаллов было небольшим). Это свидетельствует

<sup>1</sup> Это утверждение автора представляется спорным. Рассматриваемые явления — зарождение кристаллов золота в гелевых растворах, с одной стороны, и зарождение вакансионных скоплений в закаленных фольгах золота, с другой, — настолько различны по природе, что попытка перебросить между ними мостик на основании лишь морфологического сходства (вполне естественного, поскольку симметрия решетки в обоих случаях одинакова) неубедительна. — *Прим. перев.*



Ф и г. 4.3. Кристалл иодистого свинца, содержащий инородный зародыш.

Диаметр поля 0,5 мм (по данным [32]).

о том, что мелкие кристаллы могли возникнуть на инородных частицах, достаточно тяжелых, чтобы осесть ко дну пробирки до застывания геля или на начальных стадиях этого процесса. Для того чтобы такое могло случиться, размеры зародышей должны превосходить некоторое значение. Оценки показывают, что по крайней мере некоторые зародыши должны быть достаточно крупными, чтобы видеть их в микроскопе, и это получило подтверждение. В некоторых пластинках  $PbI_2$  приблизительно у их геометрического центра обнаруживались пятна размерами до 100 мкм (фиг. 4.3). Первоначально полагали, что эти частицы лежат на поверхности, однако впоследствии убедились, что они находятся внутри кристаллов. Для того чтобы обнаружить частицу и идентифицировать ее с помощью сканирующего микроанализатора, приходилось скалывать кристалл. Благодаря катодоллюминесцентным свойствам  $PbI_2$  эти частицы легко нащупывались электронным зондом: по спектру эмиссии центр кристалла

заметно выделялся на остальном фоне. Сопоставлением линий  $L_\alpha$  и  $L_\beta$  и сравнением их с реперными сигналами от серебра удалось установить, что в частице присутствует серебро. Источником его служил ацетат свинца марки ч.д.а., которым пропитывают гели, причем серебро не значилось по паспорту реактива, но тем не менее присутствовало в заметных количествах.

Оказалось, что присутствие зародышей серебра в разных случаях по-разному нарушает упорядоченность в кристаллах. Иногда возникало шесть радиальных дефектных линий, исходящих из центра и также содержащих серебро. В других случаях серебро служило причиной образования пустот; например, инородные частицы обнаруживались в центре спиралей или в обычном центре серии наложенных один на другой слоистых шестигранников. Эти факты имеют важное значение для теории полиптипии. Из них не следует, что все случаи полиптипии связаны с винтовыми дислокациями, однако эти факты делают весьма правдоподобным представление о том, что по крайней мере часть полиптипных форм обусловлена винтовыми дислокациями, как утверждали впервые Франк [34, 35], а затем Вэнд [36].

В большинстве гелевых систем отмечается кристаллизация на внутренних стенках сосуда (обычно стеклянного), а опыты по пересаживанию (разд. 3.2) свидетельствуют о том, что границы между двумя гелями, застывшими в разные моменты времени, благоприятны для зарождения. Аналогично кристаллы часто растут у стенок макроскопических пузырей в геле или на внутренних поверхностях, образовавшихся при механическом разрыве геля. Все эти случаи следует рассматривать как варианты гетерогенного зарождения, хотя относительно механизма этих процессов почти ничего не известно (разд. 4.7). Для устранения нежелательного зародышеобразования на газовых пузырьках составляющие гелевого раствора перед смешиванием следует прокипятить.

Для того чтобы получить дополнительную информацию о гетерогенных зародышах, необходимо исследовать влияние посторонних частиц и эффект фильтрования. Если речь идет о кристаллических частицах, то существуют некоторые доказательства [37], хотя и не вполне строгие, что они действительно увеличивают число образовавшихся кристаллов. Контролируемые эксперименты затруднены,

поскольку сказывается химическая предыстория поверхности дисперсных порошков. Всегда существует некоторая вероятность того, что к затравливающим кристаллитам пристанут небольшие газовые пузырьки, которые исказят истинную картину. Растворимые частицы обеспечивают более надежные результаты. Для этой цели Перисон и сотр. [38] использовали различные сахара. При введении в гель, например, сахарозы вероятность образования зародышей резко увеличивается. Это было продемонстрировано кристаллизацией тартрата кальция и AgI. Сахароза влияет также на структуру геля, о чем свидетельствует резкое повышение прозрачности среды. Вполне возможно, что роль сахарозы сводится просто к «структурным» изменениям раствора (разд. 4.5), а не к воздействию непосредственно на гетерогенное зарождение. Для проверки механизма этого эффекта сахарозу вводили диффузией вслед за  $\text{CaCl}_2$  в гель, содержащий, как обычно, винную кислоту. Отмечалось резкое (например, в 10 раз) увеличение скорости зарождения, а также изменение форм роста, причем развивались предпочтительно иглообразные кристаллы. Скорость зарождения увеличивалась и при кристаллизации AgI. Аналогичные опыты проводились с декстрозой. Если этот вид сахара присутствовал в геле с самого начала, то скорость зарождения AgI увеличивалась на 12%, а тартрата кальция — на 100%. Если раствор декстрозы той же концентрации служил внешним источником для диффузии в гель, то скорости зарождения увеличивались соответственно на 412 и 110%. Добавка декстрозы может влиять и на структуру геля, однако изложенные здесь результаты указывают на то, что некоторые органические молекулы могут сами по себе действовать как центры зарождения; эта интересная возможность заслуживает дополнительного исследования.

Практика показала, что обычные бумажные фильтры не обеспечивают сколько-нибудь существенного уменьшения количества выращенных кристаллов. Иногда даже оказывалось, что количество кристаллов от фильтрования увеличивалось! Эта разноречивость результатов, несомненно, обусловлена тем, что целлюлоза до некоторой степени растворима в растворе метасиликата натрия. Некоторые патентованные фильтры обеспечивают более воспроизводимые результаты. Они также интенсифицируют зарождение кристаллов тартрата кальция, зато существен-

но (примерно в 3 раза) уменьшают количество выращенных кристаллов AgI. Для раствора метасиликата натрия наиболее эффективными оказались фильтры со средними размерами пор около 1,5 мкм [38]. Пропускание заключенного в гель раствора KI через фильтр со средним размером пор 0,25 мкм приводит к дальнейшему снижению скорости зарождения. Но, что более важно, фильтрование раствора, налитого поверх геля, не дает никакого эффекта. Это убедительно свидетельствует о том, что диффузия сквозь гель сама по себе является во всяком случае наиболее эффективным процессом фильтрования, если речь идет о достаточно крупных гетерогенных зародышах.

Молекулы упомянутых выше сахаров, очевидно, мельче. Поэтому упомянутые фильтры хотя и эффективны, но не в абсолютной степени. Спектральный анализ фильтров показал, что в процессе фильтрования из раствора действительно удаляются по крайней мере некоторые из инородных иодидов, однако вещества, которым удается проскочить, могут действовать в пористой структуре геля как центры зарождения. Это можно продемонстрировать простым путем. Если в процессе приготовления геля небольшие количества порошка AgI образуют в нем суспензию, то число развивающихся в геле кристаллов резко увеличивается. Наиболее вероятен при этом, конечно, процесс автоэпитаксии, однако нет никаких оснований полагать, что другие иодиды, изоморфные (или почти изоморфные) с AgI ведут себя иначе. В то же время число образовавшихся, визуально обнаруживаемых кристаллов на порядки величины меньше, чем следовало бы ожидать, исходя из числа зерен добавленного к гелю порошка. Простейшее объяснение является, по-видимому, и наилучшим: зародышеобразование в значительной степени подавляется вследствие того, что гель обволакивает инородные частицы, препятствуя тем самым осаждению на них вещества в количествах, обеспечивающих макроскопический рост.

Приведенные выше результаты свидетельствуют о том, что зарождение можно было бы подавить в оптимальной степени, если бы все компоненты раствора удавалось фильтровать гелем. И это действительно удается, если речь идет о растворах реагентов; успех такой операции хорошо демонстрируется гибридными методами, описанными в разд. 3.4. Однако раствор самого метасиликата натрия

нелегко пропустить сквозь гель, и практически удовлетворительный метод его фильтрования до сих пор не разработан.

#### 4.4. Управление зародышеобразованием

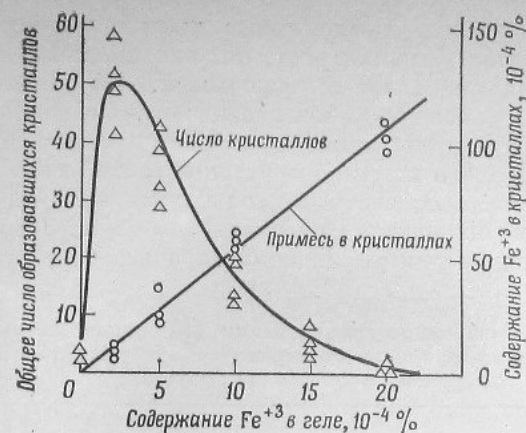
Подавить зародышеобразование — вот основная функция геля, однако для многих веществ степень подавления, по-видимому, недостаточна. Как правило, зародыши тартрата кальция немногочисленны; и именно по этой причине (а не из-за их необыкновенной привлекательности) кристаллы тартрата кальция часто используют для демонстрации явлений роста в гелях. Многие другие кристаллы зарождаются легче и, следовательно, развиваются не столь хорошо, как тартрат кальция. Поэтому поиски дополнительных средств управления зародышеобразованием весьма желательны.

В принципе простейший путь к снижению скорости зародышеобразования сводится к использованию «естественных» свойств геля подавлять взаимодействие содержащихся в нем частиц. Эти свойства в свою очередь зависят от распределения пор по размерам и от того, в какой степени поры сообщаются друг с другом. Вполне очевидно, что в очень тонких, изолированных порах гомогенные зародыши критических размеров образоваться не могут из-за недостатка питательного материала. Критические зародыши могут образоваться в более крупных порах, однако они вряд ли достигнут макроскопических размеров, если эти поры в недостаточной степени связаны с другими, способными питать растущий кристалл. Такой же вывод в основном применим и к гетерогенным зародышам. Некоторые из зародышей могут оказаться полностью экранированными материалом геля и, следовательно, исключенными из игры; другие благодаря своему местоположению могут непрерывно расти вследствие диффузионного питания. Часть потенциальных зародышей может быть «потреблена» самим гелем при построении его структуры: такие зародыши могут образовывать химические связи в трехмерной силикатной сетке и, следовательно, перестают быть активными в качестве подложек для кристаллизации. Приведенные выше результаты свидетельствуют о том, что именно так случается с сахарами, однако нет никаких доказательств того, что нерастворимые кристал-

лические частицы подобным путем встраиваются в структуру геля.

Описанная здесь картина игнорирует роль стенок пор: рассматриваются лишь благоприятные и неблагоприятные распределения пор по размерам. Сравнение силикагели и желатины (разд. 4.5) в общем подтверждает эту точку зрения; в ее пользу свидетельствуют также эксперименты по кристаллизации  $PbI_2$  в гелях разной плотности [39]. Однако сведения о структуре гелей слишком скудны, чтобы делать окончательные выводы. Во многих случаях, но, к сожалению, не во всех, более высокая плотность геля (т. е. более тонкие поры) и в самом деле сводит зародышеобразование на нет. С другой стороны, в плотных гелях сильнее проявляется загрязнение кристаллов кремнием и, следовательно, ухудшаются их совершенство и форма. Поэтому на практике в отношении плотности геля прибегают к компромиссу.

Иной метод управления зародышеобразованием заключается в преднамеренном введении в гель определенных примесей; однако и этот метод обладает недостатками. Как показывает формула (4.4), энергия образования критического зародыша пропорциональна  $\sigma^3$ , где  $\sigma$  — удельная поверхностная энергия (этот параметр тесно связан с поверхностным натяжением на единицу длины и в простейших случаях с ним совпадает). Вследствие кубической зависимости вероятность образования зародышей должна быть очень чувствительной функцией  $\sigma$ , величина которой в свою очередь чувствительна к загрязнениям (как и должно быть для поверхностного натяжения). Кроме того, здесь уместно провести аналогию с процессами в (обычных) растворах. По причинам вполне сходного свойства уже ничтожные примеси ( $\sim 10^{-6}$ ) способны влиять на процессы, протекающие в таких растворах [40]. Применительно к росту кристаллов в гелях соответствующие эксперименты проводились до сих пор лишь с тартратом кальция [41], который особенно чувствителен к примесям железа. На фиг. 4.4 демонстрируется влияние этих примесей на вероятность образования зародышей. По мере увеличения концентрации примесей в растворе количество их, захваченное кристаллами, увеличивается (как и следовало ожидать) монотонно и параллельно с этим кристаллы приобретают все более желтый цвет. (По той же причине кристаллы, выращенные с использо-



Фиг. 4.4. Влияние примесей железа на зародышеобразование и содержание примесей в выращенных кристаллах тартрата кальция. Кристаллизация проводилась при температуре 42°C (по данным [41]).

ванием жидкого стекла технической чистоты, часто оказываются слегка желтыми.) Ионы железа в малых концентрациях повышают, а в больших снижают вероятность зародышеобразования со всеми вытекающими отсюда последствиями. Причины такого обращения характера действия примесей пока неясны.

Методика, свободная от указанных выше недостатков, основана на программном управлении концентрацией раствора [41]. В конце концов нет оснований полагать, что концентрации реагентов, оптимальные для зародышеобразования, окажутся оптимальными и для стадии роста. В процессе программирования концентрацию диффундирующего реагента первоначально выдерживают ниже уровня, при котором обычно образуются зародыши. Затем концентрацию этого реагента повышают малыми ступенями, высота и скорость чередования которых оптимизируются для данной конкретной системы. На некоторой стадии концентрация диффузанта возрастает настолько, что возникает небольшое количество зародышей. Разумно полагать, что эти зародыши действуют как стоки, причем устанавливается система радиально-симметричных диффузионных областей, в которых концентрации реагентов понижены. Таким образом, возникновение новых зароды-

шей подавляется. Последующее увеличение концентрации реагентов ускоряет рост, но, как правило, не вызывает образования новых зародышей. Благодаря этому возникшие ранее кристаллы развиваются без помех и качество их соответственно высокое. Эмпирическим путем было установлено, что качество кристаллов выше, если концентрацию повышают частыми, но мелкими шагами, нежели редкими, но большими. Описанный здесь прием был с успехом опробован для управления зародышеобразованием в

Таблица 4.1

Программирование концентрации (типичные результаты воздействия одного из вариантов программирования на размеры кристаллов)

Материал	Наибольшие линейные размеры типичных кристаллов, мм	
	Без программирования	С программированием
Тартрат кальция . . . . .	~12	~12
Тартрат меди . . . . .	1	3
Иодистый свинец . . . . .	3	15
Иодистый галлий . . . . .	0,5	1,5
Карбонат кальция (сферолиты арагонита) . . . . .	0,5	1,5
Оксалат кальция . . . . .	2	5

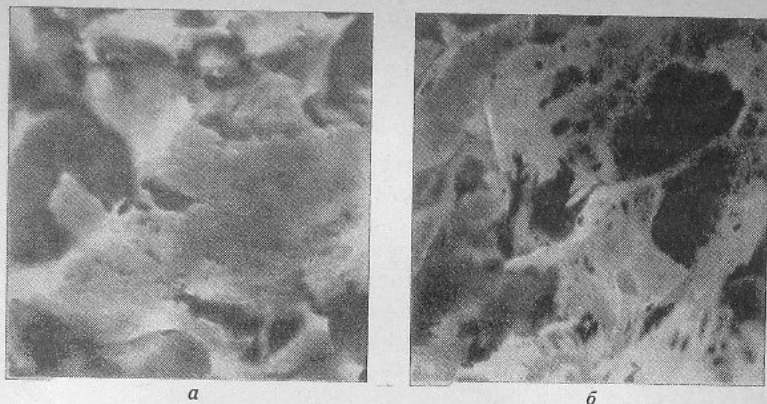
ряде систем (табл. 4.1) и позволил выращивать кристаллы более крупные и более совершенные, чем без программирования. Размеры кристаллов увеличивались приблизительно в 3 раза (за исключением тартрата кальция, у которого и без программирования зародыши возникают достаточно редко). На фиг. 1.5, б показаны кристаллы  $PbI_2$ , выращенные с программированием концентрации; для сравнения на фиг. 1.5, а показаны кристаллы, выращенные обычным методом. Возникает вопрос: действительно ли описанный прием может найти широкое применение? Существующие факты подтверждают, что это именно так. Этот прием был с успехом использован, например, для управления зародышеобразованием сульфоиодида сурьмы ( $SbSI$ ) при реакции раствора  $SbI_3$  (в  $HI$ ) с  $Na_2S$  (в  $H_2O$ ). Эти два реагента диффундировали в U-образной трубке, содержавшей гель  $HI$ . Аналогичным способом могут быть выращены небольшие кристаллы  $BiSI$  и  $SbSCl$  [42].

#### 4.5. Связь зародышеобразования со структурой геля

Гели нельзя отнести ни к жидким, ни к твердым материалам, поэтому существует крайне ограниченный набор методик для количественных исследований их структуры. По этой причине мало что известно о влиянии структуры геля на вероятность образования в нем зародышей. Для того чтобы изучить эту проблему, гели подвергали диализу, удаляя из них нежелательные примеси, и затем быстро замораживали и высушивали в вакууме. По всей видимости, такая операция не разрушала гели и силикатная структура оставалась по существу нетронутой. Замороженные, высушенные образцы покрывали пленкой золота 10—20 нм и обследовали в растровом электронном микроскопе. Замораживание до температуры жидкого азота, сухого льда или  $0^\circ C$  дало сходные результаты. Типичные структуры, полученные Хальберштадтом с сотр. [39], приведены на фиг. 3.9 и 4.5. Очевидно, что гель — это не просто трехмерный силикатный каркас, как полагают некоторые. В действительности гель состоит из слоистых элементов с различной поверхностной шероховатостью и пористостью, образующих взаимосвязанные ячейки. Стенки этих ячеек обычно искривлены. Различия между «старыми» и «новыми» гелями (о чем речь шла выше) слишком незначительны, чтобы проявиться в этих экспериментах, однако различия между более плотными и менее плотными гелями вполне заметны (фиг. 4.5).

По картинкам такого рода можно оценить диаметры пор, размеры и толщину стенок ячеек. Видно, что в плотных гелях диаметры пор в стенках колеблются от величин  $<0,1$  до  $0,5$  мкм, а в менее плотных — от  $<0,1$  до  $4$  мкм. В более плотных гелях стенки ячеек относительно толсты, однако размеры ячеек, по-видимому, совершенно нечувствительны к плотности геля. Следует отметить, что определяемые таким путем диаметры пор необязательно согласуются с оценками, выводимыми из диффузионных экспериментов, поскольку диффузия из ячейки в ячейку существенно замедляется порами самого малого диаметра, встречающимися на диффузионном пути. Картины, приведенные на фиг. 3.9 и 4.5, типичны для гелей на кислотной основе (с исходным значением  $pH \approx 5$ ). Как и следовало ожидать,  $pH$  застывающего раствора оказывает заметное





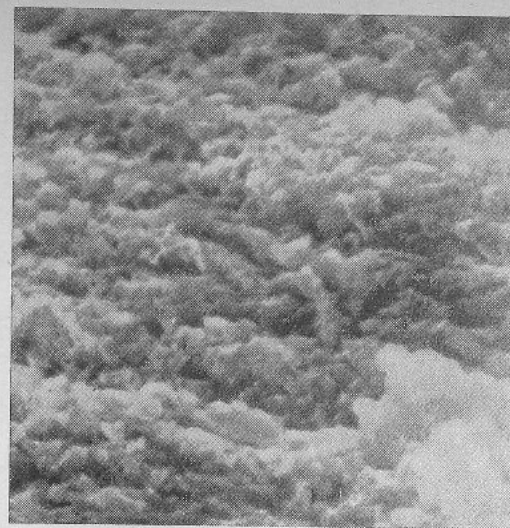
Ф и г. 4.5. Структура плотного и рыхлого (кислотного) силикагелей;  $\times 1500$ .  
 а—0.4 М раствор  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ; б—0.2 М раствор  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  в гелевой смеси (по данным [3]).

влияние на структуру геля. По мере повышения рН структура геля изменяется от отчетливо-каркасной к структуре, состоящей из свободно связанных пластинок без каких-либо признаков перемычек между ними; ячеистое строение геля становится при этом менее отчетливым (фиг. 4.6).

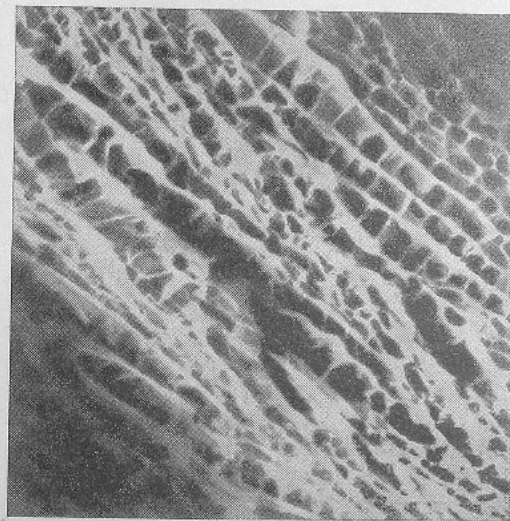
Представляет также интерес сравнить силикатные гели с другими (например, желатиновыми), используемыми для роста кристаллов. Как видно на фиг. 4.7, у желатинового геля стенки ячеек гладкие и относительно свободные от пор. Размеры ячеек в нем на порядок величины крупнее, чем в силикагели, и это согласуется с экспериментальным результатом: в желатине скорость образования зародышей значительно выше.

#### 4.6. Совершенство кристаллов в зависимости от распределения их по местоположению и размерам

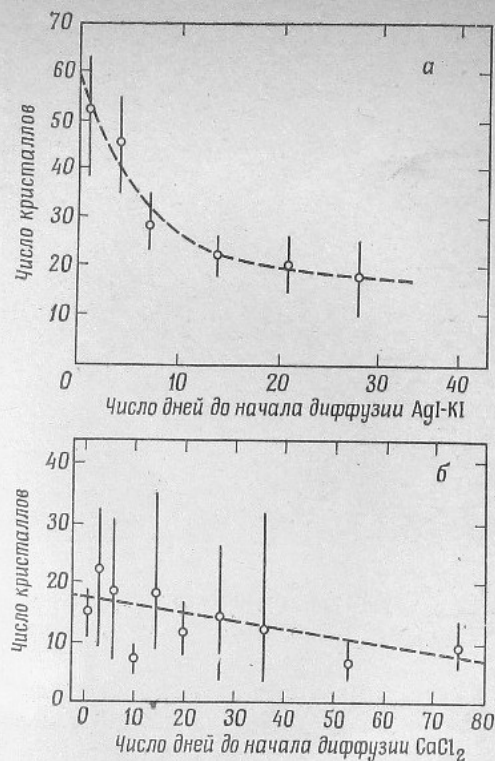
Анализ большого числа экспериментов, выполненных в гелевых растворах, показывает, что, как правило, по мере удаления от границы геля с питающим раствором кристаллы образуются реже и они более совершенны (один



Ф и г. 4.6. Структура щелочного силикагеля;  $\times 2650$  (по данным [39]).



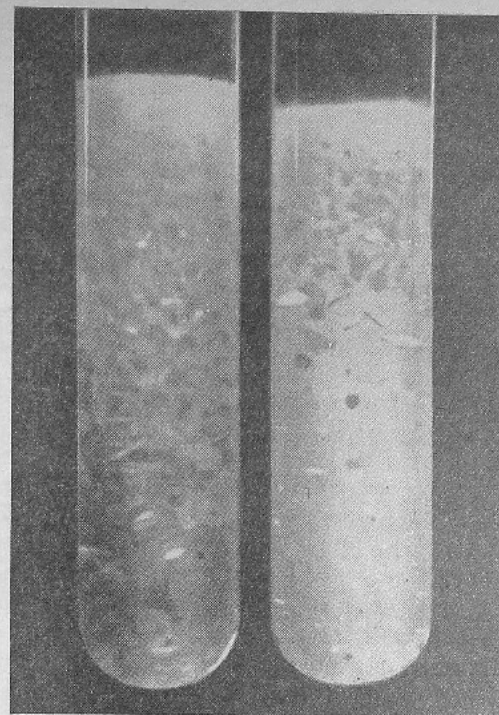
Ф и г. 4.7. Структура желатинового геля;  $\times 265$  (по данным [39]).



Фиг. 4.8. Влияние старения геля на образование зародышей иодистого серебра (а) и тартрата кальция (б).  
На вертикальных осях отложено число кристаллов, образовавшихся на расстоянии 1 см от поверхности геля (по данным [39]).

пример такого рода уже был описан в разд. 3.1.). Полагают, что этот результат обусловлен несколькими механизмами, действующими порознь или одновременно.

(а) В случае солей слабых кислот кристаллизационная среда в процессе роста становится все более кислой, а вероятность того, что зародыш достигнет критического размера, соответственно снижается. Было показано [29], что при значениях рН ниже 3 кристаллы тартрата кальция обычно не зарождаются вовсе. Более высокое совершенство кристаллов, образовавшихся на больших глубинах, было бы естественным связывать с ослаблением конкурен-



Фиг. 4.9. Влияние плотности силикагеля на образование зародышей иодистого свинца.  
Слева—0,1 М раствор Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> в гелевой смеси; справа—0,3 М раствор Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (по данным [39]).

ции между ними. При добавлении HCl к раствору CaCl<sub>2</sub> количество кристаллов вблизи границы геля с этим раствором уменьшается, а качество их повышается, что согласуется с приведенными выше результатами. По причинам, изложенным в разд. 3.2, подобные (но не идентичные) выводы применимы и к кристаллизации PbI<sub>2</sub>, несмотря на то что там не может быть речи о сильных кислотах.

(б) Часто отмечают, что число растущих кристаллов убывает по мере удаления от границы гель — раствор. Вдали от границы диффузионные градиенты, разумеется, иные, чем вблизи нее, и это обстоятельство, как полагают, объясняет в основном наблюдаемое распределение кристаллов. Существует еще одна причина, связанная со ста-

рением геля. Кристаллы, образующиеся в более нижних участках, зарождаются, очевидно, в более старом геле. Действие такого фактора было подтверждено систематическими экспериментами с гелями, испытанными различной степенью старения. Результаты такого рода для тартрата кальция и иодистого серебра иллюстрируются на фиг. 4.8. Отмечается обычный статистический разброс, однако тенденция, хотя и не очень эффектная, все же заметна. Как и следовало ожидать, это явление сильнее проявляется у кристаллов, зародыши которых возникают с большим трудом, нежели у тех, которые характеризуются обильным зародышеобразованием. При кристаллизации  $PbI_2$ , относящегося ко второй категории, сколько-нибудь заметной тенденции к старению не наблюдалось. Напротив, эффекты старения особенно заметны для тонких, хрупких дендритов свинца, которые растут в гелях из солей свинца при замещении свинца цинком. Фауст [43] показал, что скорости роста таких дендритов резко снижаются во времени по мере удаления от момента образования геля. Одно из возможных объяснений эффекта старения может состоять в том, что постепенно образуются перекрестные связи между силоксановыми цепочками, в результате чего размеры ячеек со временем уменьшаются. Это в свою очередь должно привести к снижению вероятности зародышеобразования, поскольку многие потенциальные зародыши (гомогенные или гетерогенные) окажутся в ячейках слишком малых, чтобы обеспечить рост достаточно крупных кристаллов. Кроме того, увеличение числа перекрестных связей, влияя на распределение пор по размерам, должно снижать скорость роста кристаллов.

Плотность геля должна оказывать сходный эффект, и таким путем можно проверить изложенную выше гипотезу. На фиг. 4.9 сравниваются результаты кристаллизации в гелях разной плотности при прочих равных условиях (рН и концентрация раствора). Нет конкретных доказательств того, что механизмы подавления зародышеобразования собственно гелем (т. е. связанные с его истинной плотностью) и при старении геля идентичны, однако имеются основания полагать, что это именно так [39].

(в) Кристаллы, возникшие у дна сосуда, т. е. в области относительно малых концентрационных градиентов, растут медленнее тех, которые развиваются вблизи гра-

ницы гель — раствор. Имеются серьезные основания полагать, что скорость поступления питающего материала влияет на совершенство образующихся зародышей. При медленной диффузии должны образовываться более совершенные зародыши, которые из-за более высокого энергосодержания медленнее достигают критического размера. Такое представление согласуется с выводами Сирса [44], основанными на термодинамическом анализе образования разупорядоченных и, возможно, анизотропных зародышей. То же самое следует из классической теории зарождения, слегка видоизмененной с учетом пониженной энергии несовершенной межфазной границы. В терминах сильно упрощенной формулы (4.7) это должно означать фактически уменьшение  $\sigma$  по причине разупорядоченности структуры. В отличие от п. а, приведенный здесь механизм объясняет распределение кристаллов по местоположению и размерам без учета изменения величины рН. Рассматриваемый здесь механизм, кроме того, выдвигает новое (дополнительное) объяснение описанному ранее «управлению зародышеобразованием путем программирования концентрации» [28].

#### 4.7. Влияние видимого и ультрафиолетового излучения

Исследования, касающиеся воздействия света на образование кристаллов, имеют удивительно давнюю историю: Касаткин [45] цитирует ссылки, восходящие к 1722 г.! С другой стороны, из-за того что условия в процессах зародышеобразования и роста не всегда поддерживались постоянными и с необходимой точностью, результаты разных авторов часто противоречили друг другу. Касаткин вновь рассмотрел эту проблему применительно к росту  $NaBrO_3$  из раствора и обнаружил положительный эффект. Под действием света увеличивалась скорость роста кристаллов, возможно, путем понижения потенциального барьера на растущей грани. Нетрудно было бы предложить правдоподобные модели для такого эффекта, однако ввиду отсутствия более детальных сведений о его спектральной зависимости подобные гипотезы представляются преждевременными.

Первые сообщения о влиянии света на зарождение (а не на рост) в растворах датируются 1900 г., время от

времени появляются подобные публикации и о кристаллизации в гелях [37, 46]. Например, в процессе или после освещения гелевых систем кристаллы тартрата кальция образуются в них зачастую гораздо интенсивнее, чем в темноте. Было бы заманчивым интерпретировать эти результаты как квантовый эффект («фотозарождение»), однако совокупность имеющихся фактов недостаточна для подобных выводов. Более того, вскоре обнаружилось, что очень сходные результаты получаются и в том случае, когда гель освещают перед диффузионным процессом, а последующее зарождение происходит в темноте. Этот эффект был приписан стимулированному светом образованию небольших пузырьков  $\text{CO}_2$  — либо из-за частичной диссоциации виннокаменной кислоты, либо из-за выделения растворенного ранее  $\text{CO}_2$ . Возможно, именно этим объясняется отсутствие до сих пор сообщений об эффектах освещения в более простых гелевых системах неорганической природы. С другой стороны, недавно появились сообщения [47] о несомненном воздействии света на эпитаксиальный рост (и, следовательно, на гетерогенное зарождение) при осаждении материала из паровой фазы, и нет никаких оснований полагать, что такой эффект невозможен в гелях. Например, Армингтон и сотр. [48] обнаружили, что освещение оказывает, по-видимому, неблагоприятное воздействие на совершенство кристаллов  $\text{CuCl}$ , выращенных в гелях.

Свет способен перераспределять примеси между растущим кристаллом и окружающим его гелем [37], что может быть вполне приписано действию указанного выше поверхностного барьера. Этот эффект легко демонстрируется процессом кристаллизации тартрата кальция в присутствии железа: под действием ультрафиолетового или видимого света захват примесей железа подавляется и кристаллы растут почти бесцветными; в темноте же растут желтоватые кристаллы. Эти факты заслуживают тщательного исследования.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Frank C. F., *J. Faraday Soc.*, 5, 48 (1949); русский перевод: в сб. «Новые исследования по кристаллографии и кристаллохимии», ИЛ, 1950, стр. 41.
2. Frank F. C., *Phil. Mag.*, 42, 1014 (1951).
3. Burton W. K., Cabrera N., Frank F. C., *Phil.*

- Trans. Roy. Soc.*, 243, 299 (1951); русский перевод: в сб. «Элементарные процессы роста кристаллов», ИЛ, 1959, стр. 11
4. Smakula A. *Einkristalle*, Springer-Verlag, Berlin, 1962.
5. Lendvay E., *Acta Physica Hung.*, 17, 315 (1964).
6. Tammann G., *Aggregatzustände*, Barth, Leipzig, 1922.
7. Vonnegut B. J., *J. Appl. Phys.*, 18, 593 (1947).
8. Mullin J. W., *Crystallization*, Butterworths, London, 1961; русский перевод: Маллин Дж. У., Кристаллизация, изд-во «Металлургия», 1965.
9. Volmer M., Weber A., *Z. phys. Chem.*, 119, 225 (1926).
10. Vonnegut B., *Chem. Rev.*, 44, 277 (1949).
11. Turnbull D., Vonnegut B., *Industr. Engng. Chem.*, 44, 1292 (1952).
12. Ostwald W., *Z. phys. Chem.*, 22, 289 (1897).
13. Van Hook A., *Crystallization: Theory and Practice*, Reinhold, New York, 1963.
14. Jones W. J., *Z. phys. Chem.*, 82, 448 (1913).
15. Jones W. J., Partington J. R., *J. Chem. Soc.*, 103, 1019 (1915).
16. Jones W. J., Partington J. R., *Phil. Mag.*, 29, 35 (1915).
17. Dundon M. L., Mack E., *J. Amer. Chem. Soc.*, 45, 2479 (1923).
18. Knapp L. F., *Trans. Faraday Soc.*, 17, 457 (1922).
19. Köppen E., *Z. anorg. Chem.*, 228, 169 (1936).
20. Buckley H. E., *Crystal Growth*, John Wiley, New York, 1952; русский перевод: Бакли Г., Рост кристаллов, М., 1954.
21. Becker R., *Ann. Phys.*, 32, 128 (1938).
22. Becker R., *Proc. Phys. Soc.*, 52, 70 (1940).
23. Dunning W. J., в книге «Chemistry of the Solid State» (ed. Garner), Butterworths, London, 1955.
24. Amsler J., Scherer P., *Helv. Phys. Acta*, 14, 318 (1941).
25. Amsler J., *Helv. Phys. Acta.*, 15, 699 (1942).
26. Каменецкая Д. С., в сб. «Рост кристаллов», Изд-во АН СССР, 1957, т. 1, стр. 33.
27. Burgers W. G., в книге «The Art and Science of Growing Crystals» (ed. J. J. Gilman), John Wiley, New York, 1963, p. 416.
28. Henisch H. K., Hanoka J. I., Dennis J., *J. Electrochem. Soc.*, 112, 627 (1965).
29. Halberstadt E. S., Henisch H. K., *J. Crystal Growth*, 3/4, 363 (1968).
30. Mott N. F., *Nature*, 165, 295 (1950).
31. Kratochvil P., Sprusil B., Heyrovsky M., *J. Crystal Growth*, 3/4, 360 (1968).

32. Hanoka J. I., Polytypism in  $PbI_2$  and its Interpretation According to the Epitaxial Theory, Pennsylvania State Univ. Thesis, 1967.
33. Vand V., Hanoka J. I., *Mat. Res. Bull.*, 2, 241 (1967)
34. Frank F. C., *Phil. Mag.*, 42, 1014 (1951).
35. Frank F. C., *Acta Cryst.*, 4, 487 (1951).
36. Vand V., *Phil. Mag.*, 42, 1384 (1951).
37. Henisch H. K., Dennis J., Hanoka J. I., *J. Phys. Chem. Solids*, 26, 493 (1965).
38. Perison J., Pennsylvania State Univ. (частное сообщение), 1968.
39. Halberstadt E. S., Henisch H. K., Nicki J., White E. W., *J. Colloid and Interface Science*, 29, 469 (1969).
40. Ives M. B., Plewes J., *J. Chem. Phys.*, 42, 293 (1965).
41. Dennis J., Henisch H. K., *J. Electrochem. Soc.*, 114, 263 (1967).
42. Dancy E. A., Westinghouse Research Lab. (частное сообщение), 1969.
43. Faust J. W., Pennsylvania State Univ. (частное сообщение), 1968.
44. Sears G. W., в книге «The Physics and Chemistry of Ceramics» (ed. W. Kingsberg), Gordon and Breach, New York, 1963, p. 311.
45. Касаткин А. П., *Кристаллография*, 11, 328 (1966).
46. Dennis J., *Crystal Growth in Gels*, Pennsylvania State Univ. Thesis, 1967.
47. Kumagawa M., Sunami H., Terasaki T., Nishizawa T., *Jap. J., Appl. Phys.*, 7, 1332 (1968).
48. Armington A. F., DiPietro M. A., O'Connor J. J., Air Force Cambridge Research Lab., Ref. 67-0445, Physical Sciences Research Paper № 334, July, 1967.

## 5. ПРОБЛЕМЫ РЕШЕННЫЕ И НЕРЕШЕННЫЕ

### 5.1. Исследования кристаллов, выращенных в гелях

Исследования процессов зарождения и роста кристаллов в гелях представляют интерес и сами по себе, но важно знать, что в ряде случаев выращенные в гелях кристаллы используются для исследовательских целей. Число исследованных кристаллов ограничено пока их доступностью, однако нет сомнений в том, что по мере развития методов кристаллизации в гелях использование полученных кристаллов в исследовательских целях будет соответственно расширяться.

Среди исследований кристаллов, выращенных в гелях, отметим выполненные Уокимом с сотр. [1] измерения электронного спинового резонанса ионов  $Mn^{2+}$  в тартрате кальция. Для легирования кристаллов марганцем к раствору  $CaCl_2$ , диффундирующему в гель с виннокаменной кислотой (разд. 1.3), добавляли 0,1%  $MnCl_2$ . Точная концентрация  $Mn$  в выращенных кристаллах неизвестна, однако предполагается, что она того же порядка, как и в растворе. Во всяком случае, изменение концентрации примеси в растворе приблизительно в 10 раз на эффекте резонанса никак не отражалось. Как и следовало ожидать, в кристаллах, удаленных от границы геля с питающим раствором, концентрация примеси (по данным измерений) была относительно низкой. Измерения электронного резонанса проводились на частоте 9100 МГц в микроволновом спектрометре стандартного типа при модуляции магнитного поля частотой 800 Гц. Полная картина была образована четырьмя накладывающимися спектрами. Вращение вокруг осей ромбоэдра показало, что эти спектры связаны с четырьмя осями расходимости кристаллического поля, симметричными относительно оси  $b$  и образующими углы  $\pm 15^\circ$  и  $\pm 8,5^\circ$  относительно плоскостей (001)

и (100) соответственно. Эти осевые расхождения обнаруживались путем наблюдений относительных смещений четырех составляющих спектров при различных угловых смещениях кристалла. Возможно, что эти четыре спектра обусловлены четырьмя ионами кальция, образующими элементарную ячейку. Более полная интерпретация спектров затрудняется тем обстоятельством, что детали строения элементарной ячейки пока еще неизвестны. Тем не менее резкость резонансных линий свидетельствует о высокой степени совершенства выращенных таким методом кристаллов.

Выращиванию в гелях кристаллов  $PbI_2$  посвящено много работ. Часть этих работ проводилась с целью изучения усложненной зонной структуры и дефектной структуры этого материала [2—5], другая часть — для изучения политипии [6, 7]. Оба эти направления исследований тормозились отсутствием подходящих образцов, и сведения в литературе о свойствах  $PbI_2$  были противоречивыми. Путем кристаллизации в гелях оказалось возможным выращивать не только тонкие пластинки, но и массивные кристаллы, на которых удалось измерить показатели преломления во всех кристаллографических направлениях. Измерения показали, что диэлектрическая поляризация носит главным образом электронный характер. Этот материал является фотопроводником и постоянные времени нарастания и затухания составляют 1—2 мс в зависимости от уровня фонового освещения. Очень резкий, дихроичный по природе край полосы поглощения при  $\sim 0,525$  мкм можно объяснить расщеплением валентной зоны. Получены доказательства существования примесных уровней, обусловленных небольшими отклонениями от стехиометрии. Некоторые из обнаруженных в кристалле центров допускают излучательную рекомбинацию; эти измерения, кроме того, позволяют оценить эффективную массу экситонов. Таким образом, постепенно накапливается информация о зонной структуре.

Проводилось также изучение существенных особенностей структуры. В ряде более ранних исследований было установлено, что возникновение политипии может зависеть от параметров процесса кристаллизации. Методы кристаллизации в гелях открывают новые перспективы благодаря возможности удобным образом изменять условия роста. Так, например, изучая политипию кристаллов

иодистого свинца, устанавливали связь последовательности политипных форм с условиями кристаллизации [7].

Основные результаты по политипии выращенных в гелях кристаллов  $PbI_2$  сводятся к следующему. Чем медленнее растут кристаллы, тем выше тенденция к политипии (т. е. тем больше доля политипных форм порядка выше 2Н); сколько-нибудь заметный температурный эффект при этом отсутствует. Помимо политипных форм 2Н, 4Н, 6R и 12R, о которых сообщали Пинскер и сотр. [8] и Митчелл [6], было обнаружено около 20 новых политипов. При любых температурах процесса самым низким концентрациям иодистого калия в кристаллизационной среде (разд. 1.3) соответствует и самая низкая доля чистого политипа 2Н. Независимые эксперименты показали, что концентрация ионов иода (в соответствии с изложенным выше) определяет скорость роста. Аналогичные результаты были получены и Хаггом [9], который показал, что политипия в кристаллах иодистого кадмия выражена тем слабее, чем медленнее растет он из раствора. Ханок и сотр. надежно идентифицировали новые политипы: 10Н, 12Н, 14Н, 16Н, 18Н, 24Н; 18R и 24R. Кроме того, установлено, что число политипов 12Н может достигать шести, 14Н — двух, 16Н — трех, 18Н — двух. Наконец, были обнаружены, хотя и не с уверенностью идентифицированы, политипы 8Н, 32Н, 36Н, 30R и 36R. Эксперименты такого рода продолжаются, выявляя все новые факты и особенности, однако теория политипии, которая удовлетворительно объяснила бы все наблюдаемые при росте явления, все еще не создана.

В ряде случаев методами кристаллизации в гелях выращивают кристаллы, используемые для измерений параметров решетки. Брайдл и Ломер [10], экспериментируя в U-образных трубках, вырастили с этой целью кристаллы оксалата кадмия и тартрата меди. Для первого из них в качестве одного из реагентов использовали спиртовой раствор оксалокислоты. Было получено довольно хорошее согласие измеренных и расчетных значений плотности. Бедарида [11] и Фауст [12] легко выращивали необходимые для металлургических исследований дендриты металлического свинца; эти объекты были особенно пригодны для сопоставления холмиков роста, ямок травления и структурных несовершенств. Укажем еще на одно

из важнейших применений метода кристаллизации в гелях: выращивание кристаллов сегнетоэлектриков и лазерных материалов (разд. 1.3).

## 5.2. Нерешенные проблемы процессов роста и зарождения кристаллов

Приведенные в предыдущем разделе примеры, а также и ряд других, здесь не упомянутых, свидетельствуют о важности методов кристаллизации в гелях для решения исследовательских проблем. Однако дальнейшее развитие этих методов, несомненно, будет зависеть от того, в какой степени удастся прояснить механизм протекающих в гелях процессов и научиться управлять ими. С этой точки зрения остается много неразрешенных проблем, в том числе важнейшая: каким образом растут кристаллы в гелях? Одно время казалось, что достаточно простых исследований растворимости, чтобы добиться успеха при выращивании кристаллов в гелях. И если в прошлом исследователи были уверены в правильности такой постановки вопроса, то современные исследователи думают иначе. Трудностей здесь много, начиная с понятия «растворимости» в присутствии других соединений и кончая определением того, что можно было бы назвать успехом. Достаточно сказать, что выращивание в гели монокристалла  $ZnS$  миллиметровых размеров уже следует рассматривать как заметный успех, в то время как в 12 раз более крупный кристалл тартрата кальция вряд ли может служить основанием для восторгов. Практика далее показывает, что успех достигается для тех материалов, на которые затрачены значительные усилия. Случайные эксперименты редко когда обеспечивают успех, и приходится перебирать множество химических систем, затрачивая на это уйму времени, прежде чем удастся сформулировать сколько-нибудь общие правила.

Решающее значение имеет, конечно, проблема образования зародышей. В этом отношении гелевые системы обладают существенными достоинствами, поскольку обеспечивают возможность исследовать явление в отсутствие нежелательных инородных зародышей. Нет сомнений в том, что исследования в гелях позволят лучше разобраться в гомогенном зародышеобразовании, а это в свою очередь должно уменьшить долю эмпиризма в экспериментах

по кристаллизации в гелях. В связи с этим чрезвычайно важны исследования, в которых все компоненты фильтруют диффузией сквозь гель. В то же время гелевые системы обеспечивают, по-видимому, уникальную возможность экспериментировать с растворимыми центрами зарождения молекулярных размеров (разд. 4.3).

Вторая по важности проблема касается роли, которую играют внутренние поверхности геля в химических процессах, а также связи этих поверхностей со структурой геля. Побудительным мотивом здесь служит тот факт, что в различных гелях зарождение и рост протекают по-разному. Многого предстоит еще сделать, чтобы доказать и объяснить в деталях природу этих взаимосвязей, причем прогресс в этом направлении тормозится сейчас отсутствием относительно простых методик для определения свойств и классификации гелей.

Третья фундаментальная проблема связана с условиями, которые определяют, будет ли гель отесняться растущим кристаллом, практически не разрушаясь (как в случае тартрата кальция), или будет захватываться кристаллом, растущим в трещинах того же самого геля (как в случае кальцита). Для выращивания крупных кристаллов в первом случае можно применить обычный гелевый процесс; во втором приходится готовить специальные затравки и затем воспользоваться одним из гибридных процессов, обсуждавшихся в разд. 3.4. Для решения этой проблемы необходимо экспериментировать с очень чувствительной аппаратурой и выращивать кристаллы в тщательно контролируемой гелевой среде.

Помимо перечисленных здесь проблем, существует множество более частных вопросов, которые также требуют экспериментирования той или иной степени сложности. Диффузионные явления в статических или динамических условиях и влияние их на конечный размер кристаллов; захват примеси (как таковой или в виде элементов гелевой среды); совершенство кристаллов и связь его со скоростью роста; сверхлегирование и получение метастабильных кристаллов; эмпирическое распространение опыта на различные кристаллизационные системы; получение кристаллов, которые не удастся вырастить иными методами; рост кристаллов в неводных гелях — вот далеко не полный перечень подобных вопросов. Как бы то ни было, уже самые простые средства (типа тех, кото-

рые применялись в самых ранних экспериментальных исследованиях по кристаллизации в растворах) позволяют достичь в данной области заметных результатов. Поэтому сравнение здесь оказывается не всегда в пользу специализированного эксперимента. Осталось не так уж много областей в физике, где самодеятельные любители и недостаточно вооруженные профессионалы могли бы найти такое прекрасное, приятное и полезное поле деятельности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Wakim F. G., Henisch H. K., Atwater H. A., *J. Chem. Phys.*, **42**, 2619 (1965).
2. Henisch H. K., Srinivassagopalan C., *Solid State Commun.*, **4**, 415 (1966).
3. Dugan A. E., Henisch H. K., *J. Phys. Chem. Solids*, **28**, 1885 (1967).
4. Dugan A. E., *J. Phys. Chem. Solids*, **28**, 971 (1967).
5. Dugan A. E., *Phys. Rev.*, **171**, 1047 (1968).
6. Mitchell R. S., *Z. Krist.*, **111**, 372 (1959).
7. Hanoka J. I., Vedam K., Henisch H. K., *J. Phys. Chem. Solids*, Suppl., p. 369 (1967).
8. Pinsker Z. G. (Пинскер З. Г.), Tatarinova L. (Татарина Л.), Novikova V. (Новикова В.), *Acta Physico-chim. URSS*, **18**, 378 (1943).
9. Hagg G., *Colloq. Intern. Centre Natl. Rech. Sci., Reactions dans L'etat Solide*, **10**, 5 (1948).
10. Bridle C., Lomer T. R., *Acta Cryst.*, **19**, 483 (1965).
11. Bedarida F., *Periodico di Mineralogie*, **33**, 1 (1964).
12. Faust W., Pennsylvania State Univ. (частное сообщение).

#### Приложение

#### ДАнные по кристаллизации различных веществ в гелях

*Иодид ртути.* Одно из первых сообщений сделал Холмс [*J. Phys. Chem.*, **21**, 709 (1917)]. Для выращивания кристаллов иодида ртути он использовал содержащий иодид калия силикагель, в который диффузией вводил хлорид ртути. Были получены игольчатые кристаллы  $HgI_2$ ; иногда эти кристаллы, будучи желтыми, приобретали в дальнейшем красную окраску. Более современные работы провели Аверетт [*Sci. Amer.*, **206**, 155 (1962)] и Курц [*Ohio, J. Science*, **66**, 198 (1966)].

*Арсенаты.* Рост кристаллов арсенатов описан Кистером (частное сообщение). Им использовались уксуснокислые силикагели, содержащие 0,5 М  $NaHAsO_4$ . Поверх геля заливались растворы, содержащие различные катионы. Арсенат свинца (пультенит) был получен при диффузии 1М раствора ацетата свинца; арсенат меди (оливенит) получен при диффузии 1 М раствора нитрата меди. Кристаллы арсената свинца растут быстро (за 2 недели), а арсената меди медленно (несколько месяцев).

*Золото.* Хачек и Симон [*J. Soc. Chem. Ind.*, **31**, 439, (1912); *Kolloid Zeitschrift*, **10**, 265 (1912)] одними из первых сообщили о росте кристаллов золота в гелях при восстановлении солей золота щавелевой кислотой, муравьинокислым аммонием, сульфатом железа (двухвалентного), сульфатом натрия, окисью углерода, двуокисью серы, водородом и этиленом. Получение кристаллов золота в гелях описано также Холмсом [*Colloid Chemistry, Chemical Catalog Co.*, 1926, p. 796]. Смешивали равные объемы растворов жидкого стекла (плотностью 1,06) и 1,5 М раствора серной кислоты; 1 мл 1%-ного раствора хлорида золота добавляли к 25 мл кислой гелевой смеси; поверх геля наливали 8%-ный раствор щавелевой кислоты. В результате образовывались кольца Лизеганга, состоящие из микрокристаллов золота, среди которых кое-где обнаруживались более крупные кристаллы.



**Хлорид свинца.** Росту кристаллов хлорида свинца посвящена работа Хачека [*Kolloid Zeitschrift*, 8, 193 (1911)]. В кислых силикагелях им были выращены игольчатые кристаллы длиной до 15 мм, в желатине и агар-агаре — более короткие.

**Свинец.** Одна из первых работ по кристаллизации свинца в гелях принадлежит Симону [*Kolloid Zeitschrift*, 12, 171 (1913)]. Гель содержал ацетат свинца и гранулу металлического цинка. Эту систему изучал Холмс [*Colloid Chemistry*, Chemical Catalog Co., 1926, p. 796], который считал оптимальной концентрацию ацетата свинца 0,01 М.

**Медь.** Одна из первых работ по кристаллизации меди в гелях принадлежит Холмсу [*Colloid Chemistry*, Chemical Catalog 1926, p. 796]. Им были получены совершенные тетраэдры меди при восстановлении содержащегося в геле сульфата меди 1%-ным раствором солянокислого гидроксилamina.

**Фосфаты никеля и кобальта.** Кристаллизация этих соединений в гелях описана Курцем [*Ohio, J. Science*, 66, 349 (1966)]. Эти два материала вели себя по-разному, несмотря на то что соли Ni и Co склонны к изоморфизму.

**Сульфат серебра.** Одним из первых о кристаллизации сульфата серебра в гелях сообщил Холмс [*Colloid Chemistry*, Chemical Catalog Co., 1926, p. 796]. Эти кристаллы очень быстро растут в жидком стекле, содержащем 1,5 М раствора серной кислоты, при диффузии в него 1 М раствора нитрата серебра.

**Цеолиты.** Кристаллы цеолитов размерами до 100 мкм были выращены Цириком в акриловых гелях [*Science*, 55, 689 (1967)]. Гели готовили растворением 5 г реактива марки «Carborol-934 (2)» (акриловокислый полимер) в 100 мл 1 М раствора NaOH. Реагентами служили взятые в виде водной пасты алюминат и метасиликат натрия, помещенные по разные стороны гелевого столба. В качестве сосуда для кристаллизации использовалась трубка типа «Tigon» длиной 30 см.

**Хлорид ртути.** Кристаллы  $HgCl_2 \cdot 2H_2O$  были выращены Курцем [*Ohio, J. Science*, 66, 284 (1966)]. Он изучал факторы, влияющие на рост кристаллов хлорида ртути.

МЕТОДЫ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ В ГЕЛЯХ  
НЕОБЫЧАЙНО ПРОСТЫ.  
ОТПАДАЕТ НЕОБХОДИМОСТЬ В СПЕЦИАЛЬНОМ  
ОБОРУДОВАНИИ, В ЛЮБОЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ  
ЛАБОРАТОРИИ НАЙДУТСЯ МАТЕРИАЛЫ  
И НЕСЛОЖНЫЕ ПРИСПОСОБЛЕНИЯ,  
ПОЗВОЛЯЮЩИЕ ВЫРАЩИВАТЬ ХОРОШО ОГРАНЕННЫЕ  
И ДОСТАТОЧНО СОВЕРШЕННЫЕ КРИСТАЛЛЫ  
РАЗНООБРАЗНЕЙШИХ ВЕЩЕСТВ.

