

Н. А. ШИШАКОВ

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУР КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА, ПУЦЦОЛАНОВ
И ГЛИН ПРИ ПОМОЩИ ДИФФРАКЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ**

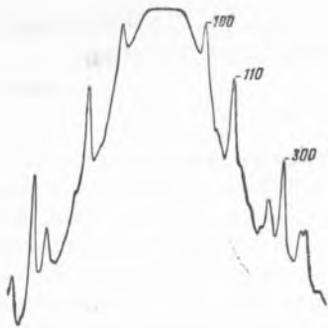
(Представлено академиком В. А. Кистяковским 7 III 1937)

Как плавленный кварц, так и та кремневая кислота, из которой на 80—90% состоят так называемые пуццоланы (пемзы, трепелы, диатомиты и др.), до настоящего времени считаются аморфными веществами. На основании рентгенографических данных не один раз делались попытки приписать плавленому кварцу кристаллическое строение, но такие данные всегда бывали настолько скудными, что «кристаллитная теория», повидимому, так и не получила признания. В этом отношении приходится считать недостаточными даже рентгенограммы, недавно полученные Валенковым и Порай-Кошицем⁽¹⁾, которым удалось наблюдать целых пять, конечно в значительной степени размытых, отражений. Что касается пуццоланов, то, насколько мне известно, никаких указаний на возможность их кристалличности в литературе не имеется вовсе.

Я старался получить более отчетливые диффракционные картины от этих загадочных веществ при помощи электронных лучей; при этом предполагалось, что успеху должна способствовать гораздо меньшая длина волны этих лучей по сравнению их с рентгеновскими лучами, применяемыми для структурного анализа. И действительно мне удалось получить электронограммы с изумительно резкими линиями сначала от плавленного кварца⁽²⁾, а впоследствии и от некоторых пуццоланов⁽⁴⁾. Распределение интенсивностей отражений на этих диффракционных картинах, почти в точности одинаковых для плавленного кварца и для пуццоланов, оказалось весьма сходным с тем, чего можно было ждать от высокотемпературного кристобалита, хотя межплоскостные расстояния оказались не вполне одинаковыми⁽³⁾, поэтому пришлось сделать вывод, что плавленный кварц состоит из настоящих кристаллов высокотемпературного кристобалита, решетка которого однако слегка вытянута вдоль одной из главных осей. Аналогичный же вывод был сделан и относительно пемзы⁽⁴⁾.

Продолжение этой работы показало, что свойством давать указанную диффракционную картину с кристобалитным распределением интенсивностей линий обладают и другие пуццоланы. Эту одинаковость картин от стекла и от пуццоланов вряд ли можно отнести на счет влияния каких-либо одинаковых примесей. Правда, теперь очень хорошо известно, что

иногда совершенно различные вещества дают совершенно одинаковые электронограммы, в чем виновато бывает присутствие органических молекул, легко налипающих ориентированными слоями на различные кристаллические пленки; однако в случае кремневой кислоты диффракционные картины носят совершенно иной характер, чем в случае этих органических пленок. Кроме того, специально поставленные мной опыты позволили мне убедиться, что другие разновидности кремневой кислоты дают при тех же условиях уже другие диффракционные картины. Так, например, песок дает отличную картину обыкновенного кварца⁽⁴⁾, динас с 80% кремнезема дает также совершенно ясную картину низкотемпературного кристобалита без всяких лишних линий; аналогичным образом высококристобалитных линий не наблюдается ни в случае тридимита, ни в случае силикагелей и отчасти опалов; отсюда следует вывод, что влияние органических загрязнений здесь не при чем. Особый опыт с диффракцией от высушенного при 110° порошка трепела, давший указанную типичную высококристобалитную картину, говорит далее за то, что данные кристаллы состоят скорее из безводной кремневой кислоты, чем из каких-либо ее гидратов.



Последним, но очень существенным из этих опытов было электронографирование различных глин. Глинистые минералы вследствие их очень низкой симметрии дают на рентгенограммах огромное количество сравнительно слабых линий. К крайнему своему удивлению я не только не наблюдал на электронограммах от глин свойственных им отражений, но, наоборот, почти во всех случаях диффракционные

картины оказались поразительно сходными с картинами от пуццоланов и от плавленного кварца. Далее оказалось, что такие картины от глин получаются, вообще говоря, гораздо легче и притом гораздо более отчетливыми, чем от последних. Получить представление о резкости такой диффракционной картины можно на основании приводимой на рисунке микрофотограммы с часов-ярской глины. Таким образом все эти опыты с электронной диффракцией дают в результате одну и ту же картину, наиболее простую и чистую в случае глин и содержащую некоторые излишние линии в случае плавленного кварца и некоторых пуццоланов.

Для индцирования линий мной брались теперь только такие электронограммы, которые не содержали этих непостоянных линий. Для более точного определения параметров решетки эти типичные электронограммы подвергались повторной съемке, но уже с примесью хлористого натрия в качестве стандартного вещества для определения длины волны, причем в соответствующих расчетах принималось $a_{\text{NaCl}} = 5.626 \text{ \AA}$. Результаты этих расчетов приведены в таблице. В качестве относительных интенсивностей I взяты средние интенсивности линий глин по различным микрофотограммам. Брэгговские расстояния d и константа a решетки выражены в ангстремах. Эту константу удалось найти в предположении, что данная решетка является гексагональной. Индцирование линий в предположении, что решетка является кубической, тетрагональной или ромбоэдрической, оказалось невозможным. Допущение же, что решетка ромбическая, моноклиническая или триклиническая, противоречило бы самому характеру электронограмм, которые, как видно, на большом диапазоне содержат очень немногие и притом очень яркие линии.

Таблица позволяет сделать следующие выводы. В пределах ошибок опыта, почти не превышающих полпроцента, для всех 15 линий получается одна и та же константа, среднее значение которой равно 5.161 Å. Это говорит за то, что индексы hkl подобраны правильно. Всем этим 15 отражениям свойственны, далее, следующие закономерности: 1) во всех случаях третий индекс равен нулю; 2) в качестве первых двух индексов последовательно использованы все возможные комбинации целых чисел. Последнее обстоятельство указывает, что данная характерная картина является исчерпывающей в том смысле, что на ней не может быть никаких других линий сверх указанных, за исключением разве (430). Эта линия вполне могла оказаться слабее линий (510) и (520), каковые лежат почти за пределами видимости. Что касается условия $l=0$, то оно свидетельствует об отсутствии третьего измерения у данных кристаллов.

Известно, что при диффракции монохроматического луча от двумерного монокристалла диффракционная картина должна иметь вид обратной решетки этого монокристалла, т. е. должна получаться точечная картина. Но в случае диффракции такого же луча от порошка, состоящего из беспорядочно расположенных мелких д в у м е р н ы х кристаллов, согласно недавней теории Лауэ⁽⁵⁾, картина должна состоять из системы колец, в известной мере аналогичных кольцам на дебаевских диаграммах. Наличие в данном случае колец можно объяснить, следовательно, и диффракцией от двумерных кристаллов.

Строение этих двумерных кристаллов можно легко представить себе, если положить, что координаты начальных точек составных плоских ячеек для атомов Si и O будут:

$$\text{Si } (0, 0); \left(\frac{2}{3}, \frac{2}{3}\right),$$

$$\text{O } (0, 0); \left(\frac{2}{3}, \frac{2}{3}\right); \left(\frac{2}{6}, \frac{5}{6}\right); \left(\frac{5}{6}, \frac{2}{6}\right); \left(\frac{5}{6}, \frac{5}{6}\right).$$

Эти данные удовлетворяют требованию, чтобы атомы кислорода находились по вершинам тетраэдров, в центрах которых находятся атомы кремния. Связь между отдельными тетраэдрами SiO_4 в данном случае такова же, как и в силикатах типа слюды, в каковом случае должны существовать бесконечные слои состава Si_2O_5 , известные своей прочностью. Точно такие же слои Si_2O_5 , конечно чередующиеся с гидроксильными и гидроглиноземными слоями, существуют и во всех глинистых минералах. Если от найденной выше константы a для гексагональной ячейки перейти к соответствующим двум параметрам a и b ортогексагональной ячейки, то мы будем иметь:

$$a = 5.161 \text{ Å}; \quad b = 8.939 \text{ Å}.$$

Эти числа находятся в полном согласии с интересующими нас известными

Типичные электронограммы (пологский каолин и часов-ярская глина)

l	d	a	(hkl)
20	4.450	5.138	(100)
15	2.561	5.122	(110)
0.5	2.235	5.162	(200)
5	1.688	5.157	(210)
9	1.491	5.165	(300)
3	1.291	5.164	(220)
3	1.240	5.162	(310)
1	1.120	5.173	(400)
0.5	1.028	5.174	(320)
0.5	0.974	5.154	(410)
0.5	0.895	5.167	(500)
0.25	0.858	5.148	(330)
0.25	0.842	5.145	(420)
Нет	—	—	(430)
Следы	0.808	5.195	(510)
»	0.720	5.192	(520)

Среднее 5.161 Å

параметрами a и b для некоторых слюд и глинистых минералов. Например мы имеем:

для мусковита	$a = 5.17 \text{ \AA};$	$b = 8.94 \text{ \AA};$
» каолинита	$a = 5.14 \text{ \AA};$	$b = 8.90 \text{ \AA};$
» метагаллоизита	$a = 5.15 \text{ \AA};$	$b = 8.90 \text{ \AA}.$

Глинистые минералы известны своей малой устойчивостью: они разрушаются при $400-500^\circ$. Естественным было бы предположение, что такое же разрушение происходит и под действием катодного луча, чем и объясняется тот факт, что вместо картины от глинистого минерала на электронограмме выходит только картина от уцелевших прочных слоев кремнезема. Если получающаяся при таком разрушении окись алюминия, несмотря на то, что ее количество составляет около 30%, не дает своей диффракционной картины, то надо считать, что она находится в аморфном состоянии, и что ее влияние на диффракционную картину от Si_2O_5 так же ничтожно, как и влияние целлулоидной подкладки.

Тот факт, что электронные диффракционные картины являются почти совершенно сходными как в случае глин, так и в случае пуццоланов и кварцевого стекла, повидимому, говорит за то, что последние также состоят из двумерных кристаллов, тем более, что по некоторым своим свойствам, например по адсорбционной активности, они являются сходными друг с другом и с глинами.

Из рентгенографических данных мне приходится заключить, что ни в одном из пуццоланов никакие глинистые минералы не присутствуют, так что в естественном своем состоянии они должны состоять в основном из двумерных кристаллов Si_2O_5 . Так же, как и в глинах, обыкновенный кварц присутствует в пуццоланах не всегда и притом в сравнительно малых количествах.

На вопрос о природе тех лишних линий, которые наблюдаются на электронограммах некоторых пуццоланов и плавленного кварца, ответить пока затруднительно. Конечно они могут возникать за счет присутствия какой-либо второй кристаллической фазы. Но не менее вероятным было бы и предположение, что возникновение этих линий идет за счет наличия целых пачек плоских кристаллов, т. е. за счет трехмерных кристаллов, имеющих, может быть, кристобалитоподобную структуру.

В связи с этим представляет большой интерес работа Ниувенкампа⁽⁶⁾, который рентгенографическим путем установил, что кристобалит и тридимит состоят из одинаково построенных, но по различному сложенных кристаллов двумерного кристобалита. Является ли этот кристобалит сходным с наблюдавшимися мной двумерными кристаллами кремнезема или между ними обоими имеются какие-либо различия, сказать сейчас нельзя, так как, насколько мне известно, подробного сообщения об указанной работе Ниувенкампом пока еще не опубликовано.

Экспериментальная часть работы была сделана в Институте цемента.

Коллоидо-электрохимический институт.
Академия Наук СССР.
Москва.

Поступило
7 III 1937.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ N. Valenkov a. E. Poray - Koshiz, Nature, **137**, 273 (1936). ² N. A. Shishacow, Nature, **136**, 514 (1935). ³ Н. А. Шишаков, Журн. техн. физ., **5**, 1834 (1935). ⁴ Н. А. Шишаков, ДАН, т. I, № 1, 15 (1936). ⁵ M. v. Laue, ZS. f. Krist., **82**, 127 (1932). ⁶ W. Niuwenkamp, ZS. f. Krist., **90**, 377 (1935).