

Н. Я. СЕЛЯКОВ

ПРИРОДА ОБЫКНОВЕННОГО ЛЬДА

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 28 XII 1936)

В двух предшествовавших заметках нами⁽¹⁾ утверждалось, что обычный лед существует в двух различных модификациях: α -гексагональный и β -ромбоэдрический. Как было указано, работа была произведена в одной из комнат метеорологической башни в условиях естественного охлаждения. С наступлением весны опыты были перенесены в один из ленинградских холодильников в камеру, где температура все время поддерживается на уровне -8° . Условия работы резко улучшились, можно было не только не бояться капризов ленинградского климата, но и выдерживать интересующие нас образцы льда в течение практически любого отрезка времени.

Проведенные в новых условиях опыты состояли из трех серий.

Первая серия опытов имела целью проверить результаты уже опубликованных опытов методом Лауэ. Для этого нами были получены образцы льда замораживанием дистиллированной воды в кювете из целлюлозы 13×18 см при температурах окружающего воздуха -8 и -1° (в холодильнике имелись камеры двух типов с температурами около -8 и -1°). Замораживание (2 случая) при -8° дало лед β и 3 опыта замораживания при -1° дали в одном случае β -лед и в двух случаях α -лед.

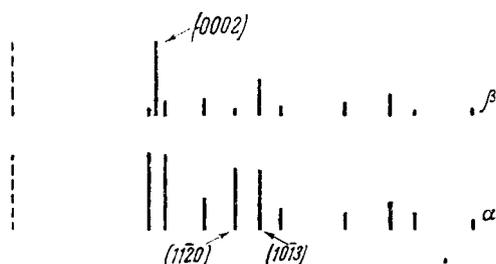
Лед β был получен в июне 1936 г., и образцы его сохраняются по сие время. Рентгенографирование (метод Лауэ) β -льда через 5 месяцев показало, что никаких изменений в структуре этого льда нет.

Вторая серия опытов была нами проведена методом Дебая, для чего крупные кристаллы тех же образцов α - и β -льда, которые служили материалом для первой серии опытов, были растиранием приведены в порошкообразное состояние. При помощи капиллярной трубки были изготовлены спрессованные столбики диаметром в 1 мм. При проведении двух указанных операций растирания льда в порошок и его прессования было обращено внимание на то, чтобы не было таяния льда. Так как температура лабораторий была -8° , при упомянутом механическом воздействии можно было избежать таяния льда. При рентгенографировании по методу Дебая образец все время вращался. Рентгенограммы были получены со сплошными линиями, что дало нам право оценить их относительную интенсивность.

Как показали опыты, α - и β -лед, растертый в порошок, дает рентгенограммы, совершенно тождественные, но отличные от рентгенограммы льда, описанной Деннисоном (см. фиг.)*. Все линии наших рентгенограмм Дебая совпадают по положению с линиями рентгенограммы Деннисона⁽²⁾, но на наших рентгенограммах нет самой интенсивной линии (0002), имеющейся у Деннисона, и кроме того отношение интенсивности линий (11 $\bar{2}$ 0) и (10 $\bar{1}$ 3) у нас равно 1:1, у Деннисона соответственно 1:5.

Расчет этих рентгенограмм дал нам $\frac{c}{a} = 1.62$; $c = 7.34\text{\AA}$ и $a = 4.52\text{\AA}$.

Третья серия опытов была проведена нами для образцов льда, полученных замораживанием воды в стеклянных трубочках диаметром около 3 мм при температуре окружающего воздуха -8° . Измеряя



температуру воды термоэлементом, а также наблюдая характер кристаллизации (внезапность, кристаллизация по всему объему), можно было убедиться в том, что мы в этом случае имеем дело с переохлажденной водой. Как показало рентгенографирование, подобный лед дает ясно выраженную рентгенограмму Дебая, но несмотря на вращение образца линии

не получаются сплошными, что не дает права оценивать интенсивность их**. Но на рентгенограмме можно было видеть наличие линии (0002) в виде исключительно интенсивного рефлекса, что указывало на то, что кристаллы льда ориентированы так, что плоскость базиса параллельна оси образца, а следовательно и оси вращения камеры. Расчет рентгенограммы дал $\frac{c}{a} = 1.62$; $c = 7.32\text{\AA}$ и $a = 4.52\text{\AA}$.

Обсуждение полученных результатов и опыт по рентгенографированию кристалла β -льда методом вращения

При обсуждении полученных результатов следует принять во внимание условия эксперимента, проведенного Деннисоном.

Деннисон производил исследование льда замораживанием воды в тонкой стеклянной трубочке (рентгенографирование в $K_\alpha M_0$) при погружении ее в жидкий воздух. Вероятно при этом вода была переохлаждена.

Из описанных выше опытов можно прийти к следующему заключению. Лед β как неустойчивый при растирании переходит в α -лед. Элементарные ячейки двух модификаций α - и β -льда одинаковы с точностью до 0.5%. Для того чтобы быть уверенным в том, что именно β -лед является неустойчивым, нами было произведено рентгенографирование по методу вращения кристалла β -льда (предварительно обследованного методом Лауэ), расположенного так, что базисная плоскость была параллельна оси вращения. Рентгенограмма показала наличие

* Верхняя часть фигуры изображает положение линий и их относительную интенсивность по данным Деннисона.

** Все рентгенограммы Дебая, а также и рентгенограмма вращения, о которой речь будет ниже, были произведены с железным антикатодом.

пятна (0002) (самое интенсивное) с $d = 3.64 \text{ \AA}$ ($\lambda = 2d \sin \theta$) * (Деннисон 3.67Å). Для сравнения следует указать, что соответствующая величина d для линии (0002) в наших опытах третьей серии была 3.66Å.

В литературе были отмечены попытки дать полную структуру льда. Сюда следует отнести работы Брэгга (3) и Барнеса (4). Эти попытки следует считать несомненно удачными. Брэгг, пользуясь данными Деннисона, который по нашим данным имел дело с β -льдом, дал структуру, не отвечающую классам симметрии C_{3i} или C_3 . То же замечание относится и к работе Барнеса. Барнес, изучая иглы льда, имел дело с β -льдом [наличие рефлекса (0002)], а рентгенограмма Лауэ, приведенная им в его работе и послужившая Барнесу, чтобы приписать льду тот или иной класс симметрии, несомненно относится к α -льду. Отсюда следует, что до сих пор мы не имеем строго обоснованной структуры льда.

Данные работы Джона (5) не раз приводили многих в смущение, как данные ($\frac{c}{a} = 1.40$), резко отличные от данных других авторов (Ринне, Гросс, Деннисон и Барнес: $\frac{c}{a} = 1.62$). Как было указано Норденскиольдом (6) для гексагональных решеток с $\frac{c}{a} = 1.62$, при другом способе индирования плоскостей $\frac{c}{a} = 1.40$ **. Ясно, что величина параметров решетки будет резко иная. Отсюда у Джона мы имеем: $c = 6.65$ и $a = 4.74$, а у Деннисона: $c = 7.35$ и $a = 4.50$. Легко убедиться в том, что при измерениях, не обладающих большой точностью, положение линий практически будет одно и то же; но имеется и значительная разница, заключающаяся в том, что при способе индирования, принятом Джоном, нет рефлекса с $d = 3.67$. Соответствующей линии повидимому и не было найдено. Вопреки нашему прежнему предположению мы сейчас должны высказать вероятность того, что Джон имел дело с α -льдом***. Возникает вопрос, какой же лед имеется в природе. Пока мы не имели возможности произвести систематические наблюдения, но относительно одного случая мы можем привести данные. Нами была получена рентгенограмма Лауэ с кусочка льда, взятого с одного из больших прудов Елагина острова (Ленинград). Оказался лед β .

Относительно числа молекул H_2O , находящихся в элементарной ячейке льда, мы можем сказать, что оно для α - и β -льда будет одно и то же и равно четырем. Хотя нами плотность льда не измерялась, но отсутствие резких колебаний в плотности льда в литературе делает

* Полный расчет рентгенограммы вращения кристалла льда β дает те же значения углов Брэгга, что и найденные из рентгенограмм Дебая второй и третьей серии органов.

** В нашей предшествующей заметке [ДАН, т. I I(XI), № 6 (92), 1936] было дано для β -льда $\frac{c}{a} = 1.33$. Повторные измерения тех же рентгенограмм Лауэ с учетом большого

числа точек дали $\frac{c}{a} = 1.36$. Имея в виду необходимость однообразия в способе индирования граней для α - и β -льда, число 1.36 должно быть изменено на 1.58 ± 0.04 .

*** К сожалению мы не имели возможности достать работу Джона в оригинальном изложении.

наше соображение относительно числа молекул в элементарной ячейке льда весьма вероятным.

В ы в о д ы

На основании всех опытов, произведенных нами в последнее время и раньше, мы можем сделать следующие выводы:

1. Показано существование двух модификаций обыкновенного льда α и β . α -лед относится к одному из следующих классов симметрии D_{6h} , D_6 , C_{6v} и D_{3h} . β -лед к одному из двух классов C_{3i} и C_3 .

2. Элементарные ячейки решеток α - и β -льда близки друг к другу и характеризуются следующими значениями параметров:

$$\frac{c}{a} = 1.60 \pm 0.02, c = 7.34 \pm 0.04 \text{ и } a = 4.52 \pm 0.03.$$

3. Лед β является неустойчивым: при растирании и прессовании переходит в α -лед*.

4. Вероятно, что число молекул в элементарной ячейке α - и β -льда одно и то же и равно четырем.

Ленинградский институт экспери-
ментальной метеорологии.

Поступило
28 XII 1936.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Я. Селяков, ДАН, I (X), № 7 (84), 280 (1936) и II (XI), № 6 (92) (1936). ² D a n n i s o n, Phys. Rev., 17, 20 (1921). ³ W. H. B r a g g, Proc. Phys. Soc. London, 34, 98—103 (1922). ⁴ W. H. B a r n e s, Proc. Roy. Soc. London A, 125, 670 (1929). ⁵ A. J o h n, Proc. Nat. Acad., 4, 193 (1918). ⁶ N o r d e n s k j o l d, Pogg Ann., 114, p. 115 (1861).

* Одновременно лед β является стойким в обычных условиях давления и температуры.