

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. А. ШИШАКОВ

О МОЗАИЧНОМ СТРОЕНИИ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

(Представлено академиком В. А. Кистяковским 22 III 1938)

В настоящем сообщении дается толкование одному явлению, которое легко наблюдается при обработке водой порошков силикатных стекол. В полном соответствии с другими современными данными приходится сделать заключение, что стекла обладают правильным мозаичным строением и что на основе такого воззрения целый ряд свойств стекол может быть объяснен проще, чем при помощи других теорий стеклообразного состояния.

Явление состоит в следующем. Если стекло растереть в более или менее тонкий порошок и взболтать затем с водой, то непосредственно вслед за этим начинается быстрое его самопроизвольное распадение на мельчайшие частички (пептизация). В этом легко убедиться путем наблюдения за оседанием частиц в водной суспензии такого порошка, находящейся в обыкновенной пробирке. Так как путем простого растирания можно получить лишь сравнительно грубые частички, то через короткий промежуток времени, самое большее через несколько часов, все они оказываются на дне сосуда. Однако не только через такой промежуток времени, но даже через несколько дней, находящаяся над осадком жидкость все еще продолжает оставаться мутной, обнаруживая тем самым наличие во взвешенном состоянии гораздо более мелких частичек, чем те, которые получают при растирании. Эти мелкие частички повидимому и возникают за счет пептизирующего действия воды. Если получающиеся при таком отстаивании взвеси рассматривать при слабом боковом освещении на темном фоне, то почти всегда можно легко заметить, что интенсивность рассеяния света меняется с глубиной слоев прерывистым образом: вся суспензия представляется разбитой на целый ряд попеременно чередующихся светлых и темных горизонтальных полос. Такое явление мне приходилось наблюдать в случае кристаллического кварца, кристобалита, кварцевого стекла, технических стекол, фарфора и некоторых других веществ.

Для объяснения этого явления приходится считать, что указанные высокодисперсные частички стекла имеют не всевозможные, а только некоторые определенные размеры. Благодаря этому за некоторый промежуток времени с начала седиментации самые верхние взвешенные частички каждого рода опускаются на различные глубины, что и сказывается на возникновении видимых границ раздела между слоями различных концентраций. Правда, эти мелкие частички легко могли принимать участие даже в слабых конвекционных токах, из-за чего, казалось бы, было бы трудно добиться стационарного распределения частичек. Поэтому все опыты производились в изолированной просторной темной комнате вдали от холод-

ных стен, окон, радиаторов парового отопления и т. п., так что возможные колебания температуры в пробирке представлялись незначительными, и поэтому от объяснения стратификации, основанного на конвекционном эффекте, заранее пришлось отказаться. Точно так же пришлось отказаться и от первоначально возникшей мысли, что стратификация может быть отнесена к категории лизеганговских реакций, так как в единственно возможной реакции образования гидратов кремнезема эти продукты реакции могли бы повидимому образовываться на поверхности зерен в виде столь тонких слоев, что их влиянием на скорости падения частичек представлялось возможным пренебречь.

Причина пептизации стекол водой состоит вероятно в том, что в имеющиеся на поверхности и внутри стекол трещины проникает вода и в силу высокой гидрофильности стекла и образования адсорбционных слоев на гранях трещин вызывает ослабление сил притяжения между упакованными рядом частичками, которые затем постепенно и отваливаются от материнских частиц. Что стекла действительно являются в этом смысле неоднородными, давно признается на том основании, что они имеют слишком малую прочность ⁽¹⁾. О наличии в них трещин повидимому свидетельствует и тот факт, что они обладают способностью медленно поглощать большие количества паров и газов ⁽²⁾, а также и непосредственные микроскопические наблюдения фигур травления ⁽³⁾.

Прерывистость в распределении частичек по величинам заставляет считать, что трещины в стекле распределяются закономерным образом, т. е. стекло вероятно во всем своем объеме имеет мозаичное строение, т. е. состоит из сложенных друг с другом отдельных гомогенных кусочков, размеры которых одинаковы или находятся в каком-то простом отношении друг к другу. Поверхностные фигуры травления, которые удалось наблюдать da Andrade ⁽³⁾ и которые в большинстве случаев имеют совершенно правильный характер, повидимому также говорят за то, что стекло состоит из кусочков правильной формы и величины.

В качестве примера для иллюстрации описанного явления ниже приводится расчет «радиусов» r частичек плавленого кварца, сделанный по формуле Стокса, причем было положено, что вязкость $\eta = 0.0102$, а разность плотностей частичек и воды $\delta_1 - \delta_2 = 1.22$. Наблюдение слоев производилось через 10 дней после начала седиментации.

h , см	r , Å	Δr , Å	n	$\frac{\Delta r}{n}$
1.2	730	365	5	73
2.7	1 095	59	1	59
3.0	1 154	75	1	75
3.4	1 229	120	2	60
4.1	1 349	64	1	64
4.5	1 413	53	1	53
4.8	1 460	59	1	59
5.2	1 519	57	1	57
5.6	1 576	56	1	56
6.0	1 632	40	1	40
6.3	1 672	82	1	82
6.9	1 750	50	1	50
7.3	1 800	84	1	84
8.0	1 884	92	1	92
8.8	1 976			
Среднее . . .				64 Å

Что формула Стокса к таким частичкам применима, подтверждается тем фактом, что оседание раз образовавшихся страт продолжало происходить с постоянной скоростью. Благодаря этому удавалось даже проверять размеры частиц по наблюдениям в разные времена.

Несмотря на весьма приближенный характер таких расчетов все же удается констатировать, что «радиусы» смежных частичек различаются примерно на одну и ту же величину, в данном случае на 60—70 Å. Отступление от этого правила в случае разностей Δr , приведенных в первой и четвертой строках, свидетельствует повидимому о том, что в соответствующих местах столба жидкости ускользнули от наблюдения промежуточные слои. Аналогичным образом другие опыты с плавленым кварцем привели к следующим средним величинам $\Delta r/n$: 79, 81, 76 и 80, так что в наличии указанной закономерности сомневаться повидимому не приходится. Представляется, что именно эта правильность в возрастании «радиусов» и является следствием того, что частички, имеющие размеры более минимального, не являются сплошными и представляют собой агломерат из элементарных мозаичных частичек.

С техническими силикатными стеклами таких расчетов не производилось, так как о плотности частичек в таких случаях судить было труднее. В случае кварца при первых опытах несколько раз получились средние величины около 60—70 Å, а после пребывания частичек в воде в течение нескольких месяцев один опыт дал среднюю из 22 слоев величину $\Delta r/n$ около 20 Å. Последнее обстоятельство показывает, что предел диспергирования наступает не сразу. Однако такой предел несомненно существует, ибо во всех случаях вместо постепенного перехода к верхнему прозрачному слою жидкости всегда удавалось наблюдать сравнительно резко очерченную нижнюю ее границу.

Найденные по формуле Стокса величины r конечно приходится считать весьма приблизительными, так как к таким малым частичкам она вряд ли строго применима, тем более что их форма вероятно сильно отличается от сферической. Представляется однако, что порядок этих величин оценен правильно. Действительно, согласно произведенным Смекалем ⁽¹⁾ на основании явлений разрыва вычислениям средняя длина трещины в сетчатой структуре пороков в стеклах составляет примерно 1 000 Å и менее, в то время как в восьми различных моих опытах с плавленым кварцем получались для элементарных мозаичных частичек линейные размеры $2r$ от 700 до 2 530 Å.

Аналогичным образом на основании исследования Раман-спектров Кришнаном ⁽⁴⁾ было показано, что в оптических стеклах молекулярные комплексы имеют величины не меньше длины волны, т. е. повидимому также имеют размеры порядка нескольких тысяч ангстрем.

Оценить размеры пор, т. е. толщину пустых мест между смежными мозаичными частичками, можно на примере плавленого кварца на основании разницы между структурной плотностью кристаллов кристобалита ^(2.31), из каковых вероятно состоит плавленый кварц ⁽⁵⁾, и кажущейся плотностью последнего ^(2.20). Предположение, что частички имеют кубическую форму, приводит в данном случае к следующей зависимости толщины d трещины от линейных размеров частичек λ :

$$d = 0.017 \lambda.$$

Так как самые малые частички плавленого кварца в моих опытах, если судить по формуле Стокса, имели величину

$$\lambda = 2r = 710 \text{ Å},$$

то отсюда для средней толщины трещины получается 12 \AA . Судя по сходному с плавленным кварцем поведению сложных силикатных стекол, можно считать, что и они имеют примерно такое же мозаичное строение.

Существованием пор такой величины объясняются такие факты, как проникновение внутрь стекол молекул малых размеров (вода, азот, кислород, спирт, эфир), проникновение ионов при электролизе стекла и, наоборот, непроницаемость стекол для длинных углеводородных цепей (масло) и для сильно ассоциированных молекул глицерина под высокими давлениями ⁽⁶⁾. Возможно впрочем, что указанная толщина пор не является постоянной и в зависимости от тех или иных факторов может колебаться в известных пределах. Иначе трудно было бы объяснить такие факты, как увеличение прочности стекол при испытании их в вакууме и при нагревании ⁽⁷⁾, уменьшение ее при старении ⁽⁸⁾ и другие факты.

Коллоидо-электрохимический институт.
Академия Наук СССР.
Москва.

Поступило
26 III 1938.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. A. Griffith, Phil. Trans., A, **221**, 163 (1920); А. Ф. Иоффе, Физика кристаллов (1929); A. Smekal, Glastechn. Ber., **13**, 141 (1935) и мн. др. ² R. Wunse, Wied. Ann., **20**, 545 (1883); Н. А. Шишаков, Ж. прикл. физ., **4**, 37 (1927). ³ E. N. da Andrade a. L. C. Tsien, Proc. Roy. Soc., **159**, 346 (1937). ⁴ R. S. Krishnan, Proc. Inst. Acad. Sci., A, **3**, 211 (1936). ⁵ Н. А. Шишаков, Nature, **136**, 514 (1935); Ж. техн. физ., **5**, 1834 (1935). ⁶ T. C. Poulter a. R. Wilson, Phys. Rev., **40**, 877 (1932). ⁷ П. А. Ребиндер, ZS. f. Physik, **72**, 191 (1931); Изв. Акад. Наук, хим. сер., № 5, 1639 (1936); С. Н. Журков, Phys. ZS. Sow. Un., **1**, 123 (1932); A. Smekal, loc. cit.; O. Reinkober, Phys. ZS., **32**, 243 (1931); **33**, 32 (1932); **38**, 112 (1937). ⁸ A. A. Griffith, loc. cit.