

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

В. Н. ВЕРЦНЕР, Г. О. БАГДЫКЬЯНЦ и З. Г. ПИНСКЕР

О КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СТРОЕНИИ КАОЛИНИТА

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 11 III 1947)

Важная роль, которую играют каолиновые минералы в ряде научных и технических проблем, естественно, привлекает внимание исследователей, стремящихся к познанию их кристаллической структуры.

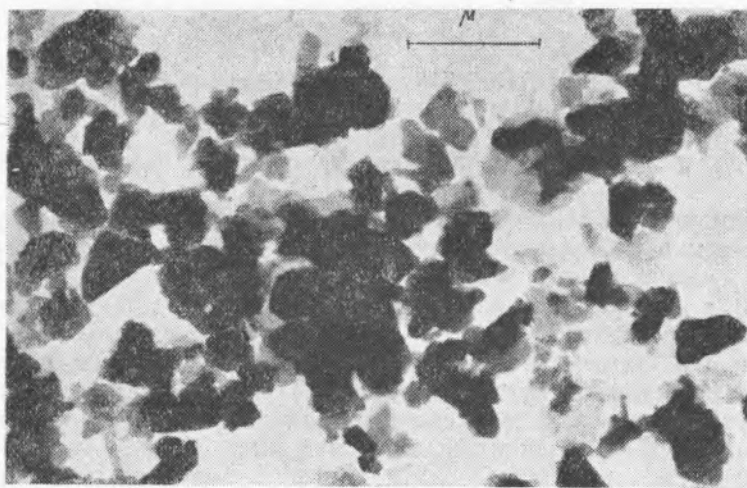


Рис. 1

Однако своеобразный характер этих веществ — их высокая дисперсность в естественном состоянии и более или менее выраженная химическая лабильность — делает весьма трудным применение испытанных методов исследования кристаллов — рентгеновского и оптического. В последнее время были сделаны первые шаги в применении электронного метода исследования: мы имеем в виду электронно-микроскопическое (1–5) и электронографическое (6) изучение каолинита и родственных минералов.

В этих работах изучению подвергаются образцы каолинита, приготовленные одинаковым образом. Сначала готовят тончайшую целлулоидную пленку (толщиной порядка 10^{-6} см или меньше) испарением капли раствора целлулоида в амилацетате на поверхности воды. Затем на такую пленочку, укрепленную на рамке или сеточке, опускают каплю суспензии (или коллоидного раствора) каолинита, обработан-

ного тем или иным методом (подвергнутого диализу, взвешенного прибавлением 0,01% раствора NH_4OH или, наконец, просто отмученного для получения высокодисперсной фракции).

Электронно-микроскопическая картина тончайших каолиновых осадков позволила реально увидеть элементарные (и во многих случаях, повидимому, совершенные) кристаллики каолинита (^{2,3}) размером в плоскости базиса $\sim 10^{-4}$ — 10^{-5} см и толщиной порядка 10^{-6} см.

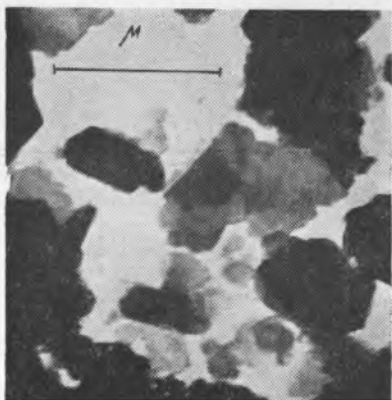


Рис. 2

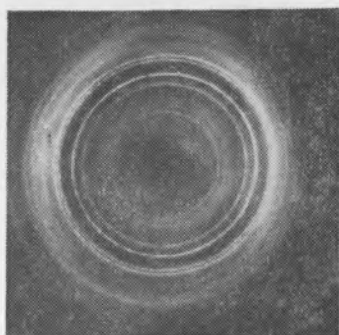


Рис. 3

С другой стороны, структурные электронографические исследования с неизбежностью приводят к убеждению, что на тонкой целлулоидной подкладке кристаллики каолинита, осажденные из водной взвеси, располагаются, ориентируясь плоскостью базиса параллельно пленке.

Это заключение следует из того, что при перпендикулярном расположении пленки к электронному пучку в электронографе образуется картина из равномерно зачерненных дебайевских колец, в то время как съемка при косом положении пленки к пучку дает характерные для ориентированных осадков изображения, состоящие из дуг по эллипсам (⁷). Однако невозможность в случае электронно-микроскопических снимков контролировать полученные результаты структурной картиной и, наоборот, съемка (некоторым образом, вслепую) электронограмм от каолиновых кристалликов, расположение и внешняя форма которых неизвестны, создают значительные трудности в работе. Нам представляется поэтому, что наиболее целесообразным является постоянное на каждой стадии исследования комбинирование обоих методов.

В настоящем кратком сообщении мы приводим некоторые предварительные результаты исследования каолинита этим способом. Съемка производилась на электронном микроскопе Государственного оптического института (ГОИ) (⁸). Электронограммы частично были получены на том же электронном микроскопе, частично — на электронографе Лаборатории электронной микроскопии ГОИ. Мы приготовили каолиновую суспензию простым взмучиванием каолина в дистиллированной воде. После стояния пробирки с суспензией в течение суток пипеткой была забрана жидкость из верхней части пробирки, и капля такого коллоидного раствора была опущена на специально подготовленную целлулоидную пленочку, на стандартной сетке для микроскопа. После испарения воды слегка мутная в отраженном свете пленочка была подвергнута исследованию в микроскопе. Был получен ряд снимков с электронно-оптическим увеличением 6—8000, из которых

некоторые были фотографическим путем доведены до увеличения 23—30 000. Рис. 1 и 2 дают примеры полученных изображений.

Отчетливо видна ориентация кристалликов каолинита плоскостью базиса параллельно подкладке при беспорядочном азимутальном расположении. Далее хорошо выявлена псевдо-гексагональная картина ограничения кристалликов. Совершенно точно соблюдается для многих кристалликов угол 120° для призматических (или пирамидальных) граней. После того как были получены приведенные электронно-микроскопические снимки, образец был снят с предметного столика и укреплен перед проекционной линзой микроскопа; полюсные наконечники проекционной линзы были при этом вынуты. При получении электронограммы объективная линза выключалась (рис. 3).

Уже первый взгляд на электронограмму показывает, что мы имеем обычную картину дифракции электронов от каолинита при перпендикулярном положении пленки к пучку. Табл. 1 дает обычное индцирование полученной электронограммы помощью модели Грюнера причем все имеющиеся кольца отвечают лишь отражениям hko , т. е. точно соответствуют электронно-микроскопической картине ориентации рассеивающих кристалликов. Помимо этой пленки, были приготовлены вполне аналогичным путем (из того же уровня суспензии

Таблица 1

Индцирование электронограммы каолинита

№№ колец	r , см	Интенсивность	d , Å	$rd=D\lambda$	hkl
1	0,30	о. с.	4,43	1,35	020 110
2	0,52	о. с.	2,57	1,35	130 200
3	0,61	сл.	2,23	1,35	040
4	0,81	с.	1,68	1,35	150 240
5	0,91	о. с.	1,49	1,36	060
6	1,05	с.	1,29	1,35	1310
7	1,09	с.	1,235	1,35	
8	1,23	сл.	1,11	1,26	

образцы, подвергнутые исследованию в электронографе. При этом была получена совершенно такая же электронограмма. Таким образом, электронно-микроскопические и электронографические данные о структуре и ориентации кристалликов каолинита совершенно идентичны.

Полученные результаты представляют интерес для развития структурного электронографического анализа. Действительно, преимущества этого метода в исследовании трудно поддающихся рентгеновскому анализу высокодисперсных веществ не могли быть до сих пор использованы в надлежащей степени. Невозможность увидеть рассеивающие кристаллики создавала подчас неуверенность в том, что является источником полученных электронограмм, и при расшифровке снимков вносила дополнительный неизвестный фактор: ориентацию кристаллика к пучку электронов.

Большой интерес может представить также сопоставление непосредственно измеренных размеров кристалликов с данными, полученными из полуширины дебайевских колец по формуле Шеррера.

С другой стороны, электронография позволяет дополнить электронно-микроскопическую картину данными о природе (структуре) кристалликов, что имеет подчас большое значение с точки зрения однозначности полученных результатов.

В заключение авторы приносят благодарность академику А. А. Лебедеву за интерес, проявленный к этой работе, и сделанные указания.

Государственный оптический институт и
Институт геохимии и аналитической химии
им. акад. В. И. Вернадского
Академии Наук СССР

Поступило
11 III 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. Eitel, H. O. Müller u. O. E. Radczewski, Ber. Deutsche Keram. Ges., **20**, 165 (1939). ² W. Eitel u. O. Schuszerine, Naturwiss., 300 (1940). ³ W. Eitel u. E. Gotthardt, *ibid.*, 367 (1940). ⁴ W. Eitel u. O. E. Radczewski, *ibid.*, 397 (1940). ⁵ H. O. Daniel u. O. E. Radczewski, *ibid.*, 628 (1940). ⁶ S. B. Hendricks, Z. f. Kristallogr., **95**, 247 (1936); S. B. Hendricks u. C. S. Ross, *ibid.*, **100**, 251 (1939). ⁷ З. Г. Пинскер, ЖФХ, **15**, 559 (1941). ⁸ В. Н. Верцнер, Опτικο-мех. пром., № 5—6 (1946); Изв. АН СССР, сер. физ., **8**, № 5 (1944); Зав. лаб., № 6 (1945).