

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК



О СТРУКТУРЕ И СВОЙСТВАХ ГЛИН¹

Вильям Г. Брэгг

В прочитанных мной в 1925—1926 гг. лекциях мне приходилось говорить о тех изменениях в старых ремеслах, которые были вызваны новыми знаниями². Эти знания отчасти относились к углублению нашего понимания материалов, применяемых в ремеслах. Так например, кузнец получил новые знания о составе его сплавов, а текстильщик — о деталях строения его волокон. Но быть исключением выпало на долю гончарного работника. В те времена еще не было простого ответа на вопрос: «Что такое глина?» Никто не мог объяснить тогда ни пластичности глины, ни ее способности абсорбировать воду, т. е. тех свойств, которые должны зависеть от расположения составляющих глины атомов и молекул. Новые рентгенографические методы показали, что глина является кристаллическим веществом и что по своей структуре она отличается как от окиси алюминия, так и от кварца, хотя по своему составу она такова, что именно эти оба вещества как бы являются ее компонентами. В то время рентгенографические методы были не настолько развиты, чтобы их можно было применять к исследованию таких темных веществ. Теперь положение изменилось. При помощи рентгенографических методов удалось обнаружить главные черты в структуре глин, хотя очень многие загадочные детали все еще ждут своего объяснения. Теперь уже представляется возможным дать некоторые объяснения свойствам глин для тех, кто употребляет их для самых различных целей.

Эти применения многочисленны, и свойства глин весьма любопытны. Гончарный работник находит, что его глина, когда она тщательным образом приготовлена, может легко втекать в его формы и что очень малое отклонение от принятой в таких случаях обработки приводит в конечном счете к разрушению его изделия. Агро-

¹ Clay, W. Bragg, Proc. Roy. Inst. Gr. Brit., Nov. 19 th, 1937. Перевод Н. А. Шишакова.

² Лекции эти были изданы отдельной книгой: W. H. Bragg, Old Trades and new Knowledge, G. Bell, London, 1926. Книга была переведена на русский язык и издана в серии «Природа и Культура» (Госиздат).

химик находит, что глина может менять свое поведение как почвенный материал в зависимости от той легкости, с которой она оказывается способной обменивать свои основания на другие, например, калий на кальций. Его интересует также способность глины абсорбировать такие большие количества воды, что из твердого тела она превращается в совершенно пластичную массу. Литейщик требует, чтобы его глина была пластичной, но чтобы она при этом не смачивала его пальцев. Геологу же приходится иметь дело с различиями между разнообразными глинами, так как только таким путем он в состоянии нарисовать картину, показывающую, когда каждая из глин образовалась. Наконец, и сама кристаллическая структура, а также физические и химические условия существования кристаллов глин являются чрезвычайно важными с научной точки зрения.

Современные определения структуры глин в значительной степени основаны на целом ряде исследований, проведенных в Манчестере моим сыном В. Л. Брэггом¹ и его сотрудниками. Несколько лет назад при исследовании структур силикатов ему удалось обнаружить основные черты и установить некоторые детали их строения. Эта работа описана в Proc. Soc. и других журналах. Следующий важный шаг в этом направлении был сделан Паулингом², который показал, что тальк, пирофиллит, слюды и другие минералы той группы, к которой принадлежат глины, являются «слоистыми кристаллами», в которых слои атомов располагаются один над другим. Он произвел измерения и описал главные черты их строения. Другие работники, на которых я должен теперь сослаться, продолжали двигаться вперед по пути, указанному Паулингом.

Можно напомнить здесь, что силикаты образуют значительную часть поверхности земли. На долю двух элементов — кислорода и кремния — приходится около трех четвертей земной коры, и поэтому неудивительно, что соединения этих элементов должны быть совершенно обычными. Сравнительное распространение некоторых из элементов показано в табл. 1, которая заимствована из работы Гольдшмидта³.

ТАБЛИЦА 1

Количества элементов, содержащиеся в земной коре и выраженные в граммах на тонну

Кислород	494 000	Титан	6 300	Фтор	270
Кремний	276 000	Марганец	930	Хром	200
Алюминий	88 200	Фосфор	786	Циркон	190
Железо	51 000	Сера	500	Медь, никель и	
Кальций	36 300	Хлор	480	ванадий каж-	
Натрий	28 300	Стронций	420	дого по	100
Калий	25 900	Барий	390	Вольфрам	69
Магний	21 000	Рубидий	310		

Всех других элементов значительно меньше, например, олова 40, свинца 16, золота 0,005.

В силикатах атом кремния оказывается всегда окруженным четырьмя атомами кислорода, которые расположены по вершинам тетраэдра, в центре которого находится сам атом кремния. В этом состоит важнейшая черта строения кремнезема. Длина ребра этого тетраэдра всегда составляет 2,55 Å.

Эта связь атома кремния с четырьмя атомами кислорода находится в согласии с теми правилами, по которым происходит образование молекул из атомов. Согласно этим же правилам происходит и построение структуры глин, что я и хочу здесь показать, причем я ограничусь здесь лишь той частью этих правил, которая представляет интерес для данной цели. Я надеюсь, что мои друзья-химики не посетуют на меня за эти указания, так как настоящий доклад рассчитан также и на тех, кто не вполне хорошо знаком с химическими законами.

Согласно принятому теперь чрезвычайно полезному представлению, которое, правда, кажется несколько грубым в свете современных знаний, электроны, имеющие отрицательный заряд, вращаются вокруг положительных ядер каждого атома. Нормально число электронов является достаточным для компенсации положительного заряда, но оно может и изменяться. Если оно возр стает, то атом приобретает отрицательный заряд, и наоборот. Эти изменения происходят, главным образом, благодаря тенденции к известным предпочтительным группировкам электронов. В частности очень благоприятной группировкой является такая, где восемь электронов, расположенных по вершинам куба, образуют внешнюю оболочку атома. В особенности применимо это к случаю тех атомов, которые образуют глины.

Атом кислорода нормально обладает всею электронами, и этого их количества как раз достаточно для того, чтобы скомпенсировать заряд ядра. Однако два из них прочно удерживаются на внутренней, самой близкой к ядру оболочке. Шесть остальных образуют внешнюю оболочку, и поэтому атом кислорода стремится при удобном случае принять еще два электрона от других атомов, несмотря на то, что благодаря этому он становится электрически заряженным. С другой стороны, атомы металлов имеют один или большее число электронов сверх тех, которые требуются для полного кубического расположения. Так например, атом натрия имеет всего одиннадцать электронов: два из них образуют внутреннюю оболочку, восемь заполняют вершины куба, а один остается на внешней оболочке. Хотя последний и находится вместе с другими электронами под действием в одиннадцать раз более сильно заряженного положительного ядра, он легко может быть удален, оставив атом в целом с единичным положительным зарядом, достаточным для того, чтобы скомпенсировать отрицательный заряд одного электрона.

Если кислород приходит в связь с двумя атомами натрия, то он может принять к себе два электрона, которые более или менее свободно удерживаются атомами натрия. Таким путем отрицательный «ион» кислорода будет притягивать два положительных «иона» натрия, а все три иона вместе будут образовывать то, что называется молекулой окиси натрия, которой свойственна известная

устойчивость. Элементы, обычно содержащиеся в глинах, перечислены в табл. 2 вместе с числом недостающих или излишних электронов.

ТАБЛИЦА 2

Кислород	- 2	Кремний	+ 4	Натрий	+ 1
Гидроксил	- 1	Алюминий	+ 3	Калий	+ 1
		Кальций	+ 2	Водород	+ 1
		Магний	+ 2		

Из этой таблицы ясно, что некоторая молекула может получиться из одного атома кислорода и одного атома кальция; это будет молекула извести. Один атом кислорода и один атом магния дают окись магния. Один кислород, один натрий и один водород дают молекулу каустической соды. В структурах различного рода кислород настолько часто встречается в комбинации с одним водородом, что эта пара получила особое название «гидроксил». Водородное ядро оказывается при этом скрытым в электронной оболочке атома кислорода, и гидроксил поэтому оказывается приблизительно сферическим образованием. Гидроксил в целом заряжен отрицательно: подобно многим молекулам он является полярным вследствие того, что противоположные заряды не концентричны. Комбинация одного атома кислорода и двух атомов водорода дает, конечно, молекулу воды, которая не нуждается в дальнейшем привлечении к себе электронов и в то же время не стремится отдать их обратно.

Вообразим теперь себе группу, состоящую из атома кремния, окруженную по вершинам тетраэдра четырьмя атомами кислорода. Атом кремния отдает те четыре электрона, которые могут быть от него заимствованы, а каждый из четырех атомов кислорода захватывает по одному из этих электронов, не нуждаясь в дальнейшем их количестве. Если прибавить к каждому атому кислорода по одному атому водорода, то группа оказывается насыщенной. Атомы кислорода становятся гидроксильными группами. Получающаяся таким образом группа представляет собой хорошо известную молекулу кремневой кислоты $\text{Si}(\text{OH})_4$. Таким путем получают более или менее устойчивые молекулы. Причиной такой устойчивости является в первую очередь то, что отдача и захватывание электронов между составляющими атомами удовлетворяют правилам, которым подчиняется расположение электронов, и, во вторую очередь, то, что атом кремния становится таким образом заряженным положительно и прочно удерживает четыре отрицательно заряженных гидроксильных группы, которые его окружают. Любые атомы, которые способны отдавать один электрон, как, например, натрий или калий, делают это так же легко, как водород.

Рассмотрим теперь дальнейшие комбинации кремния с кислородом. Представим себе комбинацию двух тетраэдров, имеющих одну общую вершину, а следовательно, один общий атом кислорода (рис. 1).

Каждому из шести других атомов кислорода должно быть придано

по одному электрону путем присоединения атомов водорода или эквивалентных им атомов. В этом случае получится молекула $\text{Si}_2\text{O}_7\text{H}_6$. Проследим следующую ступень такой комбинации. Представим себе цепь из тетраэдров, как на рис. 2, где каждый тетраэдр имеет по одному общему атому кислорода с каждым из своих соседей. Тогда для каждого атома кремния будет иметься один атом кислорода связанного типа и по два атома кислорода, не связанных. Последние два нуждаются в прибавлении к ним электронов, что может быть сделано путем добавок к ним атома водорода, натрия или другого одновалентного атома. Пусть это будет атом натрия. В результате получится цепь неопределенной длины, состоящая из звеньев, в каждом из которых повторяется соединение Na_2SiO_3 . Конечно, концы цепи для своего завершения также требуют добавки по одному моновалентному атому к каждому из них.

Это соединение известно как силикат натрия. Оно обладает сильным сродством к воде, так же как и глина; весьма вероятно, что это свойство в обоих случаях обуславливается общей структурной чертой. Например, будучи окружено молекулами воды, оно образует вязкую среду, известную под названием жидкого стекла, причем вязкость обуславливается запутыванием длинных цепей.

Теперь, после повторения тетраэдров в одном направлении для построения цепи, будем расширять эти цепи в стороны так,

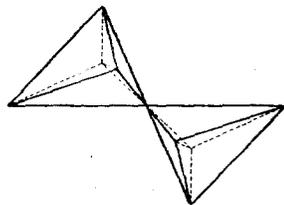


Рис. 1. Расположение двух тетраэдров, имеющих одну общую вершину. Они показаны сплошными линиями. Один из них является обратным по отношению к первому, но эта черта в расположении не является существенной. Вершины каждого тетраэдра можно рассматривать как центры кислородных атомов, которые касаются друг друга, причем две полости тетраэдров могут быть заняты атомами кремния, центры которых лежат в двух местах пересечений пунктирных линий

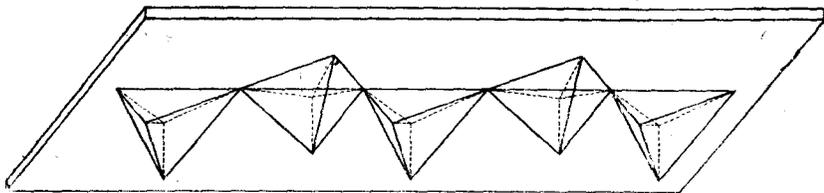


Рис. 2. Цепь тетраэдров, в которой последовательные звенья имеют по одной общей вершине. Одна грань каждого тетраэдра лежит в общей плоскости, изображенной на рисунке в виде прямоугольной доски, и все изображенные тетраэдры лежат с одной стороны этой плоскости, но это частное расположение не является существенным

чтобы получились слои. Такое расположение показано на рис. 3¹. Полные круги сплошной линией означают гидроксильные группы,

под каждой из которых лежит атом кремния. Этот последний, в свою очередь, покоится на трех атомах кислорода. Атомы кремния и кислорода показаны пунктирными линиями. Правила соединения здесь удовлетворяются, так как каждый атом кремния отдает четыре электрона трем атомам кислорода и одной гидроксильной группе, которой он касается, а каждый кислородный атом принимает по

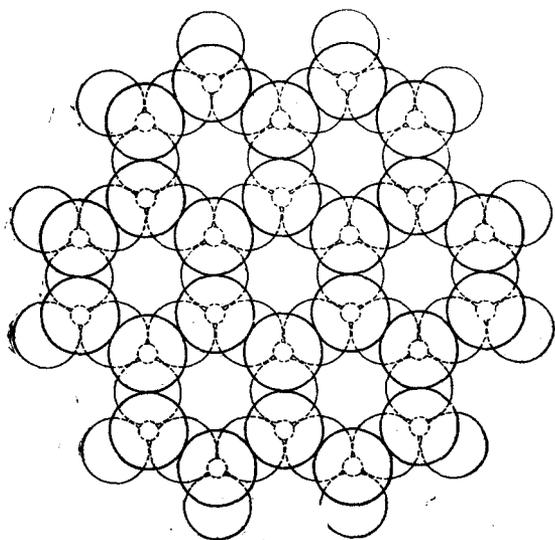


Рис. 3. На этом рисунке сплошными кружками изображены гидроксильные группы, каждая из которых покоится на трех кислородных атомах, размеры которых в $2:\sqrt{3}$ раза меньше. Между всеми четырьмя ими находится полость, в которой находится атом кремния. Каждый тетраэдр имеет три кислородных атома, общих с соседними тетраэдрами. Все тетраэдры лежат на одной стороне плоскости, в которой находится одна грань каждого тетраэдра. Ср. также рис. 4

одному электрону от каждого из атомов кремния, которых он касается. Каждый атом кремния имеет одну самостоятельную гидроксильную группу и, кроме того, по половине трех кислородных атомов, так что состав в данном случае будет $\text{SiH} \left(\text{O} + \frac{3}{2} \text{O} \right)$ или, более просто, $\text{Si}_2\text{O}_5\text{H}_2$. Фотография такого расположения показана на рис. 4. Конечно, такой слой имеет границу, на которой состав будет несколько иным; но когда слой очень широк и содержит многие тысячи атомов, эта каемка не играет значительной роли и не меняет приведенных выше рассуждений.

Такой слой называется слоем гидрата кремнезема; в дальнейшем для краткости мы будем называть его просто «слой кремнезема».

Его не удавалось наблюдать в изолированном виде, но он очень часто встречается в соединениях, к рассмотрению чего мы сейчас и переходим.

От такого двухмерного слоя мы можем перейти к трехмерному твердому телу. Так например, в кварце, тридимите и кристобал-

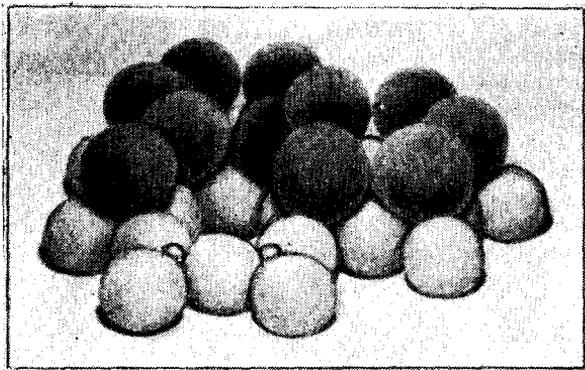
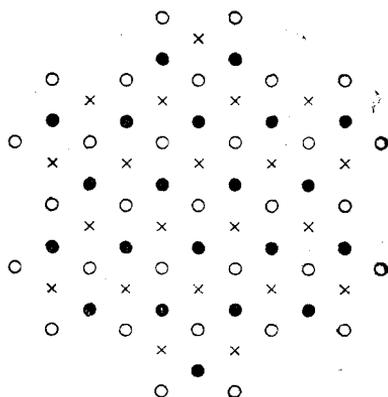


Рис. 4. Фотография, показывающая расположение атомов в слое гидрата кремнезема. Атомы кислорода, которые образуют самый нижний слой, расположены, как на рис. 9 А. Гидроксильные группы, обозначенные темной краской, покоятся на кислородных атомах и образуют расположение, изображенное на рис. 9 В. Кремний занимает полости в тетраэдрах; две полости для иллюстрации обнажены

лите каждый атом кислорода принадлежит двум тетраэдрам, а водород вовсе не входит в соединение. Получающиеся при этом структуры

Рис. 5. Черными точками изображены центры гидроксильных атомов. Белые кружки изображают второй слой, лежащий над первым. В обоих слоях каждая гидроксильная группа находится в соприкосновении с шестью такими же группами в ее собственном слое и с тремя в другом слое. Крестиками обозначены центры атомов магния, каждый из которых находится в полости октаэдра, образуемого шестью гидроксильными группами, по три от каждого слоя. См. также рис. 6



являются твердыми и прочными. Впрочем, трехмерные структуры такого рода выходят за рамки наших рассмотрений, и мы остановимся опять на слоях, ибо они являются важнейшей составной частью глин.

Следует обратить внимание на соединения кислорода с алюминием и магнием. Пусть на рис. 5 точками будут обозначены центры гидроксильных групп, лежащих в одной плоскости и расположенных таким образом, что каждая такая группа, которую можно считать сферической по форме, находится в соприкосновении с шестью такими же группами. Пусть, далее, атомы магния находятся в положениях, обозначенных малыми крестиками, причем каждый из этих атомов приходится на трехгранную полость между тремя смежными гидроксильными группами. Очевидно, что крестиков имеется такое же количество, как и точек, так как каждый из них лежит как раз под соответствующей точкой. Если поместить второй слой, также состоящий из гидроксильных групп, над первым слоем, то их центры будут находиться в одной плоскости в положениях, указанных малыми кружками. Таким образом каждый атом магния окружен шестью касающимися его гидроксильными группами, по три сверху и снизу. Шесть гидроксильных групп лежат по вершинам правильного октаэдра. На первый взгляд это не кажется очевидным, но с этим придется согласиться после рассмотрения рис. 6, на котором показаны октаэдры с двух точек зрения. Конечно,

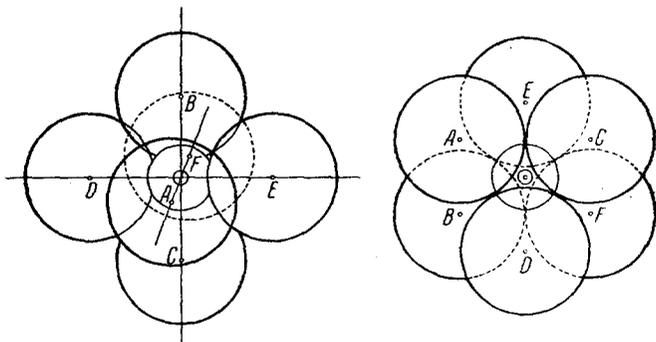


Рис. 6. Два изображения шести шаров, лежащих по вершинам октаэдра; каждый из шаров касается четырех других. Левый рисунок лучше показывает октаэдрическое расположение, правый рисунок — расположение трех из них по отношению к трем другим. Седьмая сфера находится в этой октаэдрической полости. Шесть больших шаров могут быть гидроксильными группами, а в полости может находиться сферический атом магния. Построение такой модели из шаров весьма полезно для понимания

радиус атома магния должен быть много меньше радиуса гидроксильной группы, так как только благодаря этому он может находиться в полости; отношение обоих этих радиусов должно быть менее 0,41.

В этом двойном слое гидроксильных групп, включающем единственный слой атомов магния, на каждый из этих атомов приходится по два гидроксила. Так как каждый гидроксил принимает один электрон, а каждый атом магния должен отдать по два электрона, то правило соединения удовлетворяется. Совокупность таких сложных слоев образует кристаллическое вещество, называемое «бруци-

том» $Mg(OH)_2$. Кристаллы принадлежат к гексагональной системе, как этого и следовало бы ожидать на основании расположения составляющих их атомов.

Если атомы магния в таком расположении заменить на атомы алюминия, то получается новое соединение, называемое «гиббситом», или «гидрагиллитом». Вместо двух электронов у магния алюминий отдает три электрона, так что число атомов алюминия в указанном соединении будет составлять только две трети по сравнению с числом атомов магния в брусците. Соответствующее расположение показано на рис. 7. Если расположение атомов на рис. 7 сравнить

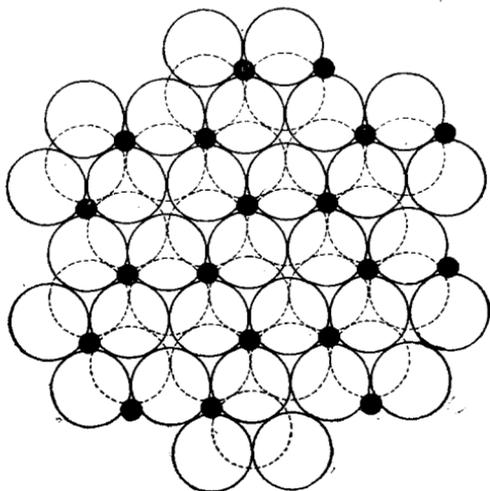


Рис. 7. Здесь изображено такое же расположение гидроксильных групп, как и в брусците, но алюминиевых атомов здесь меньше, чем атомов магния в отношении 2:3. Кристалл не является совершенно гексагональным

с расположением на рис. 5 (крестики на рис. 5 и черные точки на рис. 7) и в качестве объекта для сравнения взять горизонтальные линии, то окажется, что каждый третий атом брусцита соответствует пустому месту в гиббсите.

Глина, известная под названием «галлуазит», состоит из попеременно чередующихся слоев гиббсита и кремнезема. Соединение каждого слоя с соседним слоем должно осуществляться согласно известному плану, относительно которого мы и приведем здесь некоторые соображения.

В слое гидрата кремнезема атомы связаны друг с другом при помощи электрических сил, которые возникают за счет передачи электронов от атома к атому. Такого же рода связь имеет место и в пределах данного слоя гиббсита. Но между слоями кремнезема

и слоями гиббсита такого обмена электронами не происходит — каждый слой в целом является нейтральным. Следовательно, для скрепления двух слоев различных типов друг с другом не существует связывающих сил такого же рода, какие удерживают вместе атомы в пределах данного слоя. Каким же образом тогда притягиваются эти слои друг к другу.

Силикатные и гиббситовые слои являются нейтральными, так как каждый из них содержит одинаковое количество положительных и отрицательных зарядов. Тем не менее линии сил исходят из их поверхностей с тем, чтобы вернуться обратно в другом месте. Если вблизи некоторого слоя провести геометрическую поверхность таким образом, чтобы все заряды располагались на одной ее стороне, то пронизывать эту поверхность в одном направлении будет такое же количество линий сил, как и в противоположном. Поверхность будет эквивалентна сетке, состоящей из электрических зарядов. Грубо мы можем представить себе такое положение вещей, вообразив систему магнитов, размещенных на доске, как указано на рис. 8: половина магнитов ориентирована в одном направлении, а другая половина — в другом.

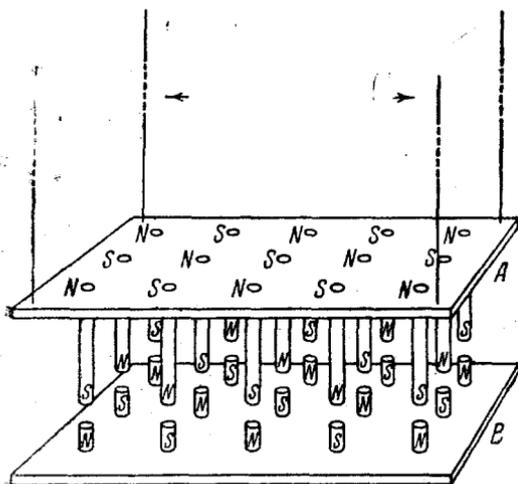


Рис. 8. Магниты размещены на двух досках A и B, как показано на рисунке. Доска B закреплена, а доска A подвешена на длинных нитях. Магниты чередуются по своей полярности. Впрочем, правильность этой фигуры не является существенной, равно как не обязательно, чтобы обе системы магнитов были одинаковыми. Какое бы перемещение не имело место, между обеими досками должны действовать силы и доска A должна занять то или иное из возможных положений равновесия

Если над этим первым рядом поместить некоторую вторую систему магнитов, то будет иметь место перемешивание линий сил от этих двух полей. Если сближение обеих систем осуществить известным образом, то будет иметь место притяжение, но при ином взаимном расположении оно перейдет в отталкивание. Если система, обозначенная через A, подвешена на нитях, так что она может иметь движения только из стороны в сторону, то она будет занимать то или иное из возможных положений равновесия, к которому она и будет возвращаться, если ее сместить несколько в сторону. Если бы можно было осуществить эксперимент, в котором системами A и B были бы силикатные слои или гиббситовые слои или иные такие

одинаковые или различные слои, то должен был бы иметь место такой же эффект. Однако во всех таких случаях должно существовать некоторое ограничение, которое мы теперь и рассмотрим.

В каждом кристаллическом слое существует некоторая двумерная единица структуры. Так например, в слое кремнезема она показана на рис. 9а прямоугольником $ABCD$, а в слое гиббсита на рис. 9б — прямоугольником $A'B'C'D'$. В первом случае весь слой может быть разделен на указанные малые прямоугольники, каждый из которых имеет один и тот же состав и одно и то же строение. Такое же деление может быть осуществлено и во втором случае. Может случиться так, что $ABCD$ и $A'B'C'D'$ окажутся весьма близкими друг к другу во всех отношениях: для наших целей мы можем положить, что они являются в точности одинаковыми. Предположим теперь, что в нашем воображаемом эксперименте взаимное расположение этих двух слоев — кремнезема и гиббсита — таково, что части в пределах площадей $ABCD$ одного слоя и $A'B'C'D'$ другого слоя при расположении их друг над другом находятся

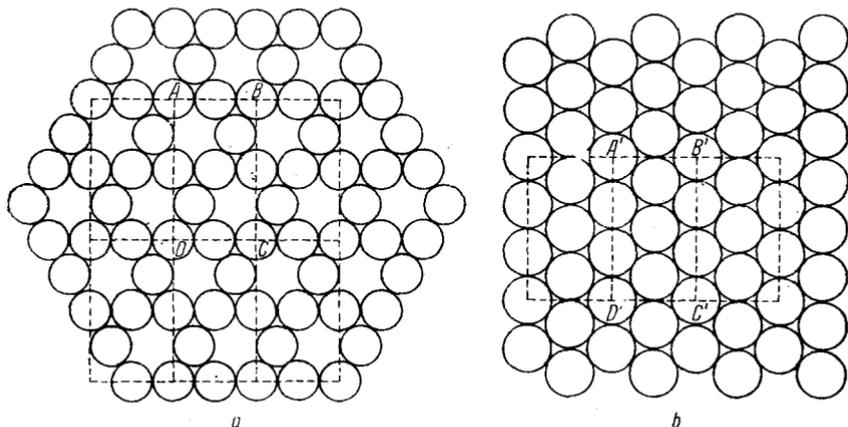


Рис. 9. Эти два рисунка показывают: а расположение атомов кислорода в слое кремнезема и б расположение гидроксильных групп в слое гиббсита. Прямоугольная элементарная плоская ячейка показана пунктирными линиями и имеет одинаковые размеры в обоих случаях. В каждом случае ячейка содержит шесть атомов, считая их целиком или по частям

в состоянии равновесия, или, иными словами, при боковом смещении одного слоя относительно другого они стремятся вернуться к исходному положению. Тогда такое рассуждение может быть применено и к слоям в целом; эффект будет кумулятивным. Оба слоя будут находиться в состоянии устойчивого равновесия.

Однако если имеется некоторое различие в размерах обеих единиц решетки, то в некоторых частях поверхности раздела должна существовать тенденция к обращению происходящего смещения, а в других частях — к усилению его. Силы будут приспособляться друг к другу, и в целом оба слоя не будут оказывать никакого влияния

друг на друга. В модели (рис. 8) верхний слой *A* не может приблизиться непосредственно к слою *B* и может смещаться лишь в стороны. Поэтому приведенная аналогия с действительным случаем была бы несовершенной. Но мы легко можем себе представить, что произошло бы в том случае, если бы два молекулярных слоя имели совершенно свободное движение друг относительно друга. Они должны были бы соединиться вместе и занять такое положение (оно было бы одним из многих возможных положений), в котором электрические поля приспособляются друг к другу наилучшим образом, или, иными словами, их взаимное расположение обладало бы минимумом потенциальной энергии.

Таким образом все такое построение зависит от равенства двух прямоугольных ячеек решетки. Эти два кристаллические слоя должны образовывать совершенное соединение, даже если они слегка отличаются друг от друга в отдельности. Нетрудно себе представить, что такое различие вполне может быть преодолено, и прочная связь будет иметь место, например, в том случае, когда один из двух слоев будет точно, т. е. атом за атомом, укладываться на другой или если оба они будут расти вместе. Доказательство, что это действительно может происходить, сейчас и будет представлено.

Длины сторон прямоугольника в каждом случае составляют почти точно 5,1 и 8,8 Å. Отношение этих величин составляет $1 : \sqrt{3}$, как это и видно из рис. 9. Короткая сторона по длине равна удвоенному диаметру атома кислорода, а длинная сторона в три раза больше диаметра гидроксильной группы, т. е. эти диаметры составляют соответственно 2,55 и 2,93 Å. В случае гиббсита эти величины точно определены при помощи рентгеновских лучей⁴. В случае слоев гидрата кремнезема они не наблюдались непосредственно, но можно о них заключить отчасти на основании размеров кварцевых структур, отчасти из рентгенографических определений структур самих глин, слюд, талька и других кристаллов, в которых слои кремнезема обнаруживаются.

Структура кристаллов галлуазита была определена Мемлем⁵. Размеры элементарной ячейки составляют здесь: $a = 5,20$ Å, $b = 8,92$ Å, $c = 10,25$ Å, $\beta = 100^\circ$. Величина a и b соответствуют почти точно отдельным величинам гиббситового слоя. Величина c имеет порядок, который и можно было бы ожидать в предположении, что друг над другом располагаются четыре кислородных или гидроксильных слоя, два из которых принадлежат кремнезему, а два — гиббситу. Рентгенографические измерения показывают, что толщина последнего составляет 4,86; следовательно, толщина первого должна быть примерно такой же. Полные данные с перечислением составных частей элементарных ячеек можно получить из рассмотрения табл. 3. Самый нижний слой в элементарной ячейке содержит шесть атомов кислорода в пределах прямоугольника $a \times b$, как это видно из рис. 9 *a*. В следующем слое на каждую ячейку приходится четыре атома кремния, а за ними следует слой из четырех гидроксильных групп. Над последними лежат шесть

ТАБЛИЦА 3

Гидрат кремнезема	Бруцит	Гиббсит
4OH 4Si 6O Толщина не определена	6OH 6Mg 6OH Толщина равна 4,73 Å	6OH 4Al 6OH Толщина равна 4,86 Å
Галлуазит		Каолинит
6OH 4Al 6OH 4OH 4Si 6O Толщина равна 10,25 Å		6OH 4Al 4O + 2OH 4Si 6O Толщина равна 7,2 Å
Пирофиллит	Монтмориллонит	Слюда (Мусковит)
6O 4Si 4O + 2OH 4Al 4O + 2OH 4Si 6O Толщина равна 9,4 Å	6O 4Si 4O + 2OH 4Al 4O + 2OH 4Si 6O Слой или слои воды Толщина равна 9,2—21,4 Å	6O 3Si + Al 4O + 2OH 4Al 4O + 2OH 3Si + Al 6O 2K Толщина равна 10,0 Å

Расположение слоев атомов в глинах и родственных им веществах. Элементарная ячейка кристалла состоит из слоев атомов, упакованных друг над другом: каждый слой в такой ячейке имеет вид прямоугольника размером 5,2·8,8 Å. Высота ячейки зависит, главным образом, от числа слоев атомов кислорода и гидроксильных групп. Числа, отнесенные к слоям в таблице, показывают число атомов или гидроксильных групп в каждом слое. Кроме этого, даны приближенные величины для толщины каждой группы слоев, т. е. от начала одной кристаллической ячейки до начала следующей.

гидроксильных групп, четыре атома алюминия и, наконец, опять шесть гидроксильных групп. Состав элементарной ячейки может быть описан формулой $Al_4Si_4O_{22}H_{16}$. Иначе этот состав можно обозначить и формулой $2Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 8H_2O$, но не следует забывать, что хотя этим последним способом очень удобно описывается содержание при помощи известных молекулярных форм, последние все же теряют свое самостоятельное существование в кристаллической структуре.

Когда галлуазит слегка нагревается, его два средних слоя из

гидроксильных групп сливаются в один слой, состоящий из четырех атомов кислорода и двух гидроксильных групп. Четыре атома кислорода и восемь атомов водорода при этом выделяются, так что мы можем описывать этот процесс как отдачу воды, хотя до этого в галлуазите никаких определенных молекул воды и не существовало. В новой форме кристалла, так называемом метагаллуазите, атомы кислорода в среднем слое лежат над атомами кремния, а гидроксильные группы в том же слое лежат в полостях над нижними слоями кремния и кислорода. Легко видеть, что электронные соотношения при этом выполняются.

Структура метагаллуазита представляет интерес в том отношении, что она лишь очень мало отличается от хорошо известной структуры каолинита или китайской глины. Рентгенографические методы показывают, что состав и расположение слоев являются одинаковыми, но на рентгенограммах наблюдаются и некоторые небольшие раз-

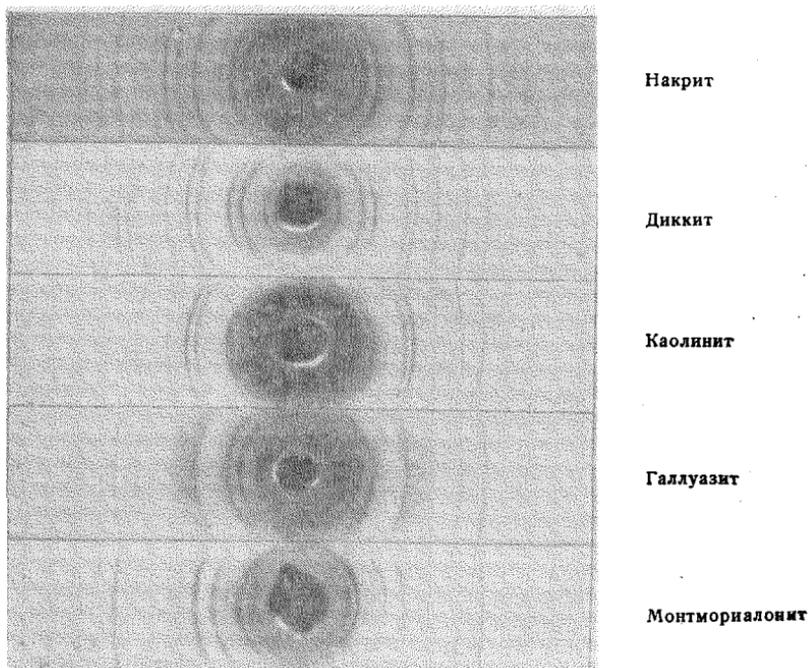


Рис. 10. Рентгенограммы с нескольких типов глин, полученные Нагельшмидтом

личия, которые могут быть обусловлены некоторым сдвигом слоев друг относительно друга или слабым смещением атомов в пределах каждого слоя.

Накрит и диккит представляют собой две других формы глин, весьма родственные каолиниту и отличающиеся от него, по всей вероятности, тем же, что и метагаллуазит. Ряд рентгенограмм раз-

личных глин показан на рис. 10. Многие черты сходства между ними совершенно очевидны. Имеются, впрочем, некоторые различия в относительных интенсивностях отдельных линий, что пока требует своего объяснения.

Переходим теперь ко второй и единственной другой группе глин. Химический анализ показывает, что вообще говоря, отношения количества кремния к алюминию в этой второй группе значительно выше, чем в первой. Имеются, впрочем, и значительные различия в составе глин второй группы и притом настолько большие, что дифференциация их и различение отдельных членов группы представляют собой нелегкую проблему. Эта проблема разрешена лишь в той ее части, которая касается главных особенностей строения и свойств глин.

Типичной особенностью глин второй группы является тот факт, что в них имеются два слоя кремнезема на каждый слой другого рода — бруцит или гиббсит или их модификации: на каждые два слоя тетраэдров из атомов кислорода или гидроксильных групп приходится один слой октаэдров тех же компонент. Предполагается, что последний слой лежит между двумя слоями первого типа^{2,6}, так что это расположение является симметрическим и неполярным. Доказательства на этот счет в настоящее время собираются и уже являются строгими. Расположение слоев показано в табл. 3. Пирофиллит можно рассматривать как типичный представитель этой группы, к которой относятся также монтмориллонит, бейделлит, сукновальная глина и другие разновидности глин. Слюды, тальк, клинтиниты и другие кристаллы этого рода, хотя по своим свойствам они и отличаются от глин, представляют собой крайние разновидности этой второй группы.

Поскольку индивидуальные слои являются здесь такими же, как и в первой группе, а различие между обеими группами состоит только в порядке и в относительных пропорциях этих слоев, в их сочетании друг с другом, то естественно ожидать, что рентгенограммы должны быть одинаковыми во многих отношениях. Это и видно из рис. 10. Все линии, возникающие за счет плоскостей, содержащих ось c кристалла, т. е. плоскостей, которые зависят от формы и размеров ячейки решетки в слое, должны быть повсюду одинаковыми. Главное различие заключается в неодинаковости межплоскостных расстояний вдоль оси c , которое непосредственно зависит от числа слоев; они примерно пропорциональны числу слоев из атомов кислорода или гидроксильных групп. Именно по этой причине длина оси c и используется для подсчета числа слоев.

Отличия между членами пирофиллитовой группы заключаются в различном содержании в них металлов. Было бы удобнее изучать их в связи с важным явлением обмена основаниями, и поэтому мы остановимся здесь на одной вариации, которая представляет непосредственный интерес. Когда гиббсит заменен на бруцит, мы имеем тальк. Естественным было бы спросить, почему нет такого же параллелизма и в первой группе. Почему тогда нет никаких вариаций каолинита, в которых осуществлялась бы такая же замена. Паулин-

гом было дано этому интересное объяснение. Единичный прямоугольник магнетиального кристалла брусита значительно отличается от единичного прямоугольника слоя кремнезема, имея размеры примерно на 80% больше соответствующих размеров в кристалле гиббсита. Если слои кремнезема лежат по обе стороны от брусита, как в тальке, то связь может оказаться очень прочной; но это не может иметь места в структуре каолинитового типа, где имеется только по одному слою каждого типа. Такое заключение находится в согласии с гипотезой, что тетраэдрические и октаэдрические слои в пиррофиллите являются симметричными по своему расположению.

Теперь нам надо рассмотреть, нельзя ли на основании этих структурных данных дать объяснение хорошо известным свойствам глин. Конечно, детали этих структур в целом еще не вполне выяснены, и наши знания в этом отношении еще далеки от совершенства. Но общие черты строения являются все же настолько ясными, что вполне уместными были бы попытки ответить на поставленные вопросы, насколько это, конечно, возможно.

Рассмотрим, прежде всего, хорошо известное свойство, заключающееся в том, что глинистые частички во многом являются сходными со многими другими коллоидами, а именно в наличии у них электрических зарядов. В случае глин эти заряды почти всегда являются отрицательными. Этот факт легко может быть сделан предметом лекционной демонстрации. Два электрода из платиновой жести погружаются в узкую пробирку, помещенную перед источником рассеянного света, и при рассматривании их на экране они будут представляться как две тонкие линии. Пробирка наполняется суспензией из сильно размельченных частиц каолина и на электроды дается некоторый потенциал. Через 1—2 мин. делается совершенно очевидным, что пространство около отрицательного электрода очищается от частиц суспензии.

Частица глины нормально является нейтральной. Но, как я уже указал, ее поверхность или каждый слой, проведенный вблизи ее ввиду огибающей поверхности, дважды перекрещивается всеми линиями сил. Линии входят, загибаются и выходят обратно, причем точки их пересечения с поверхностью и будут действовать как электрические заряды. Эта картина должна изменяться при приближении других полей, давая в результате сложение обоих полей. Атомы кристалла, из-за которых возникает это поле, могут менять свое расположение, но в целом они образуют связанную систему, так что такие движения являются очень малыми (если эти смещения настолько велики, что атомы смещаются все вместе, то мы имеем «химическое действие») и имеют лишь вторичное влияние. Дело происходит так, как при приближении одного магнита к другому, когда возникает из двух систем линий новая сложная система; но если магниты разделены вновь, то их индивидуальные поля восстанавливаются в их прежнем виде.

Такая поверхность кристалла оказывает множество местных притяжений и отталкиваний на приближающиеся к ним заряды. Если приближаются ионы, т. е. заряженные атомы или молекулы

в окружающей жидкости, то положительные ионы будут притягиваться к отрицательным местам поверхности, и наоборот. Если притягиваются ионы обоих родов, и положительные и отрицательные, и притом количества их являются одинаковыми, то поверхность остается неизменной. Но такого равенства не приходится ожидать, так как положительные и отрицательные ионы отличаются как по форме своих полей, так и по своей подвижности. Один из них лучше приспособляется к поверхностному полю и имеет больше шансов на это, чем другой. Очевидно, что кислородная поверхность глинистой частицы удерживает отрицательные гидроксильные группы более прочно, чем эквивалентные положительные ионы, и становится, таким образом, отрицательно заряженной. Положительные же ионы остаются лежать свободно в окружающей жидкости. Электрическое поле гидроксильной группы должно сильно отличаться от поля положительного иона одноатомного типа, так как первый является дипольным и поэтому может приспособляться к кислородной поверхности особенно хорошо.

С этой точки зрения заряд коллоидной частицы определяется, главным образом, структурными условиями. Он может быть как положительным, так и отрицательным, причем знак его в каждом отдельном случае зависит отчасти от формы поверхностного поля, а отчасти от свойств ионов, которые под действием броуновского движения постоянно омывают поверхность кристалла. Таким образом глинистая частичка, нагруженная отрицательно заряженными гидроксильными группами, отталкивает другие такие же частички, так что их суспензия в окружающей жидкости остается постоянной. Мы знаем, однако, что отталкивание может быть устранено посредством добавки к жидкости известных ионов. Так например, небольшое количество хлористоводородной кислоты влечет за собой немедленную коагуляцию той пластичной массы, которую употребляет гончар. Отрицательные заряды ионов, которые находятся на поверхности глинистых частичек, компенсируются положительно заряженными ионами водорода, которые на них осаждаются, и частицы более не отталкивают друг друга. Сравнительно мало количество кислоты требуется потому, что число осаждающихся атомов мало в сравнении с числом атомов в самой частице, так же как вес краски, требующейся для покрытия дома, является очень малым по сравнению с весом дома.

Одно из наиболее замечательных свойств глины и состоит в той легкости, с которой вода может к ней добавляться или от нее отделяться, причем изменение происходит внутри самой глины. Конечно, вода может добавляться и отделяться и в самой суспензии глинистых частичек, но рассматриваемые здесь добавление и отнятие воды носят структурный характер. Это свойство, особенно хорошо обнаруживающееся на монтмориллоните, изучалось специально Нагельшмидтом⁷, Гофманом и другими авторами. Как указано в табл. 3, пиррофиллит содержит четыре атома водорода в каждой элементарной ячейке; они образуют часть главной структуры и не могут быть удалены без ее разрушения. Можно сказать, что ячейка

содержит две молекулы воды, но опять-таки следует помнить, что эти четыре атома водорода и соответствующие им два атома кислорода связаны не таким образом, как это было бы в случае отдельных молекул воды.

Структура пирофиллита такова же, как и структура монтмориллонита, из которой выгнана вся вода, конечно, за исключением тех водородных и кислородных атомов, которые образуют воду только при разрушении структуры. Длина оси c составляет 9,4 Å, каковая величина, как мы уже видели, соответствует столбу из четырех кислородных или гидроксильных слоев, расположенных друг над другом и сцементированных атомами кремния и алюминия.

Когда к этой структуре добавляется вода, то ось c увеличивается в своей длине. Измерения Нагельшмидта, сделанные в 1936 г., были повторены потом Брэдлеем, Гримом и Кларком⁸, которые нашли, что существует целый ряд гидратов, в которых содержание воды в ячейке возрастает последовательно до 8, 14, 20 и 26 молекул, и что ось c растет по своей длине соответственно от 9,6 до 12,4, 15,4, 18,4 и 21,4 Å. Это означает, что слои молекул воды добавляются к слоям в каждой кристаллической ячейке. Среднее увеличение находится в согласии с тем, чего можно было бы ожидать по этой гипотезе, так как добавочный объем одного слоя равен $3 \cdot 5,2 \cdot 8,9 = 138,5$ Å, а добавочный вес $6 \cdot 18 \cdot 1,66 = 179,5$ соответствующих единиц. Отсюда для плотности слоя добавленной воды получается примерно $\frac{179,5}{138,5} = 1,3$. Величина молекулы воды известна из многих измерений в кристаллах. Из этих данных можно найти, что такие молекулы при теснейшей упаковке должны дать плотность, в полтора раза большую по сравнению с плотностью обыкновенной воды. Вопрос о структуре воды, по видимому, остается пока открытым. Согласно Берналу и Фаулеру⁹ она стремится принять кварцеподобный характер; группы молекул приобретают временно упорядоченное расположение и затем стремятся разрушиться вновь. Поэтому приходится считать, что плотность слоя находится в согласии с представлением о расположении молекул воды, упакованных более плотно, чем в самой воде, но не в такой степени, как это могло бы быть.

Если, таким образом, молекулы воды являются связанными с глинистой частицей, то они перестают принадлежать полностью жидкости, даже в том случае, когда слой кислорода, на котором они располагаются, образует внешнюю поверхность кристалла. Глина их адсорбирует или абсорбирует, смотря по тому, происходит ли присоединение на поверхности глинистой частицы или в пространствах между слоями кислорода и кремнезема. Рыхлый характер их связи является причиной той легкости, с которой частички глины скользят относительно друг друга. Но глина не может сделаться влажной до тех пор, пока количество удержанной ею воды не достигнет известного предела. Она становится тогда пластичной, не достигая при этом илстого состояния. Сравнительная рыхлость связей является также причиной легкого удаления воды при помощи

теплоты испарения. Количество гидратной воды находится в равновесии с содержанием влаги в окружающей атмосфере.

Таким образом способность глины абсорбировать и освободить сравнительно большие количества воды является следствием ее особой структуры. Слои молекул воды могут последовательно внедряться в слоистую структуру глин. Благодаря им и происходит увеличение длины оси c , но никаких изменений в длине других осей не происходит. Эта особенность является также и причиной пластичности.

Надо теперь рассмотреть нам одно из наиболее замечательных свойств некоторых глинистых веществ, заключающееся в «обмене основаниями». Оно представляет огромный интерес для агрохимиков. Этим свойством обладает и целый ряд других кристаллических веществ, например цеолиты. Эти кристаллы содержат в известных пропорциях металлические ионы натрия, калия, кальция и других, присутствие которых связано с особенностями строения этих кристаллов, что мы сейчас и рассмотрим. Так как названные атомы являются положительно заряженными, то они могут рассматриваться как «основания», связанные с отрицательным остатком кристалла. В известных случаях они могут заменяться друг на друга, а отсюда и возникает название этого процесса.

Цеолитные кристаллы хорошо образованы и легко доступны обработке, благодаря чему при помощи рентгенографических методов и можно изучать их структуру. Структура первого члена этой группы — альбита — довольно подробно была изучена Тейлором¹⁰, и благодаря этому процесс обмена основаниями сделался теперь ясным. Структуры глин не поддаются такому же легкому изучению, но процесс протекает, конечно, примерно так же.

Особенной чертой в строении этих кристаллов, от которой зависит процесс обмена основаниями, заключается в замещении атомов кремния в кислородных тетраэдрах на алюминиевые атомы; могут происходить также и другие замещения, но все они являются менее важными. Атом алюминия может отдавать только три электрона, а атом кремния, который его заменяет, отдает их четыре. Следовательно, когда происходит такая замена, то откуда-то должен взяться один электрон. Он может быть заимствован от внешнего атома натрия или калия или от кальция. Такой внешний атом не обязательно должен входить в главную структуру связанных друг с другом тетраэдров. Его удаление может сделать структуру отрицательно заряженной, но общий характер структуры не будет при этом изменен. В некоторых случаях очень легко удается заменять также компенсирующие атомы одного сорта на другие.

Однако не все структуры, обладающие такими компенсирующими атомами, обнаруживают процесс обмена основаниями. Представляется необходимым, чтобы для этого в структуре существовали также и некоторые каналы, по которым могли бы проникать рассматриваемые ионы. В случае альбита, как было показано Тейлором, эти каналы проходят через кристалл, через который и может поэтому происходить путешествие ионов. В этих каналах было обнаружено извест-

ное количество молекул воды, из-за которых вещество может содержать или лишаться их, как и в случае глин.

В том классе силикатов, к которому относятся глины, указанная замена алюминия на кремний также имеет место. И здесь также компенсация идет за счет добавок натрия, калия или других атомов, которые могут отдавать электроны. Например, в структуре слюды таким компенсирующим элементом является калий, как это показано в табл. 3. В этом случае следует ожидать, что калий будет настолько сильно связан с остальной структурой, что его трудно удалить. Атомы калия спаивают слои вместе и делают из них прочный кристалл. Однако они не настолько прочны, чтобы препятствовать легкой раскальваемости, которая является характерной для слюды. Когда атомы калия замещены кальцием, как в «клинтонитах», то связи становятся сильнее, и такая легкая раскальваемость становится более невозможной.

Однако в монтмориллонитах обмен основаниями очень легко осуществляется. Мы можем предполагать, что полужидкие слои воды, которая находится в монтмориллоните, позволяют компенсирующим атомам обладать некоторой свободой движения. Они выполняют функцию, аналогичную той, которая свойственна каналам анальцита. Именно в группе монтмориллонитов обмен основаниями является совершенно обычным и вместе с тем имеет такое важное значение.

Суммируя, можно сказать, что те структуры, которые стали теперь известными благодаря рентгенографическим исследованиям, дают правдоподобное объяснение свойствам глин. Правда, многие детали еще ждут своего выяснения, так как пока что еще трудно получить совершенно чистый материал для исследования и так как такой материал, хотя бы он и был однородным по своему составу, может оказаться очень сложным вследствие тех замен, о которых мы только что говорили и которые почти всегда в нем имеют место. Однако общий характер решения этой проблемы уже сделался ясным, а более полные знания, конечно, теперь быстро начнут поступать из многих лабораторий, в которых проблема глины подвергается рассмотрению.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Л. Брэгг, Кристаллическое состояние, т. I, ОНТИ, стр. 129 и след.
 2. L. Pauling, Proc. Nat. Acad. Sci., 16, 123, 453, 578, 1930.
 3. V. M. Goldschmidt, J. Chem. Soc., 5, 656, 1937.
 4. Megaw, Z. Krist., 87, 185, 1934.
 5. M. Mehmel, Z. Krist., 90, 35, 1935.
 6. J. W. Gruner, Z. Krist., 88, 412, 1934.
 7. G. Nagelschmidt, Z. Krist., 93, 481, 1936.
 8. G. L. Clark, R. E. Grim, a. W. F. Bradley, Z. Krist., 97, 216, 1937.
 9. Bernal a. Fowler, J. Chem-Phys., 1, 515, 1933.
 10. W. H. Taylor, Z. Krist., 74, 1, 1930.
-