Записки Ленинградского горного института, том X, вып. 2, 1937
Annales de l'Institut des Mines à Leningrade, vol. X, livr. 2, 1937

Рентгенометрическое исследование шунгита антрацита и каменного угля [1]

А. К. Болдырев и Г. А. Ковалев

Röntgenometrische Untersuchung von Schungit, Anthracit und Steinkohle

Von A. Boldyrev und G. Kovalev

I. Рентгенометрия в минералогии

Как известно, рентгенометрический метод может быть применен в минералогии (и во всех отраслях науки и техники, на нее опирающихся) для решения целого ряда задач. Перечислим главнейшие из них. При этом мы будем предполагать, что элементарные представления о методе рентгенометрии кристаллов у читателя имеются, так как они излагаются в учебниках кристаллографии (*1*, стр. 177—188).

1. Идентификация минералов. Описанным ниже методом Дебая-Шеррера делается снимок с неизвестного минерала и с ряда известных минералов (эталонов), с одним из которых предполагается идентичность (тождество) определяемого минерала. Путем сравнения снимков мы устанавливаем затем, с каким именно из эталонов неизвестный минерал тождествен. Если ни с одним, — снимаем новые эталоны.

2. Расчленение смеси минералов на отдельные минералы. Снимаем дебаеграммы с исследуемой смеси и с ряда эталонов, существование которых в этой смеси предполагается. На дебаеграммах получаем ряд линий (дужек), каждая пара которых произведена лучами, отраженными от одной и той же грани множеством кристалликов, составляющих порошок снимаемого вещества. Сравнивая линии дебаеграммы неизвестной смеси с линиями дебаеграммы какого-либо эталона, мы последовательно подыскиваем те минералы, которые содержатся в смеси, пока все линии на дебаеграмме последней не будут отождествлены с линиями эталонных минералов.

Как для первой, так и для второй задачи рентгенометрический метод особенно важен в случае веществ тонко- и скрытокристаллических, приближающихся к коллоидальности, когда оптический метод оказывается уже бессильным.

3. Наиболее простой задачей является ответ на вопрос: кристаллично или коллоидально вещество данного минерала? В первом случае мы получаем на дебаеграмме линии (дужки), во втором — получаем лишь общую вуаль плёнки или 1—2 сильно расплывшихся линий (дужек); последние даются также и многими жидкостями, что необходимо иметь в виду.

4. Установление размеров отражающих частиц (кристаллитов) по ширине линий на дебаеграммах.

---

[1] Работа выполнена в Минералогическом кабинете и Рентгено-лаборатории Центрального научно-исследовательского Геолого-разведочного института (ЦНИГРИ) и печатается с разрешения Дирекции этого Института.

5. Изучение полиморфизма. Полиморфные модификации имеют обычно существенно различную кристаллическую структуру, а потому дают разные дебаеграммы. Делая снимок с порошка до опыта (например до нагревания) и после опыта, можно по характеру и расположению линий заключить, произошел или нет переход из одной модификации в другую.

6. Изучение структуры кристаллов данного минерала, а вместе с тем и его химической конструкции. Это одна из наиболее сложных задач. Для ее решения приходится пользоваться не только методом Дебая-Шеррера-Хёлла, но и всеми другими методами рентгенометрии кристаллов (методом Лауэ, методом кристалловращения, методом Брагга).

7. Изучение изоморфных рядов примыкает к изучению кристаллической структуры минералов. Изучив структуру одного из членов изоморфного ряда, мы можем затем, снимая рентгенограммы тем или иным методом с других изоморфов, решать вопросы о том, какие элементы замещают в них друг друга, как отражается такая замена на размерах кристаллической решетки и др.

8. Рентгено-спектральный анализ, качественный и количественный. Испытуемое вещество наносится на антикатод рентгеновской трубки. При сообщении зажимам трубки достаточной разности потенциалов испытуемое вещество дает рентгеновы лучи, характерные для химических элементов, его составляющих, т. е. имеющие определенные длины волн, особые для каждого элемента (так же как в обычном спектральном анализе). Лучи эти принимаются в особый рентгеноспектрограф, где длина рентгеноволны может быть измерена с большой точностью, а затем, по известным уже таблицам, может быть определен и тот химический элемент, который эту длину волны дал. По интенсивности полученных при этом в спектрографе на рентгенограмме спектральных линий можно судить с точностью до 5—10% определяемой величины о содержании данного элемента в испытуемом веществе.

9. Различение изомеров — задача довольно простая для рентгенометрии, так как два различные изомера (как и два различные полиморфа) при одном и том же валовом химическом составе дают совершенно различные дебаеграммы и лауэграммы.

Остановимся на этом перечне. Из него мы видим, какие важные услуги может оказать рентгенометрический метод исследованию минералов и минерального сырья вообще, и как важно поэтому всякому, кто подобными вопросами занимается, если не владеть этим рентгеновским методом, то по крайней мере знать, в каких случаях он может и должен его применить, и каких результатов он может и должен от него ждать.

Настоящая наша работа представляет пример приложения этого метода к задачам 3, 1 и отчасти 2 и 4. Это будет ясно из следующей главы.

II. Задачи нашего исследования

Мы задались целью ответить на следующие вопросы:

1) кристалличны или нацело коллоидальны ископаемые угли,

2) все ли они одинаковы в этом отношении или обнаруживают какую-либо разницу и в чем именно,

3) если в них есть кристаллические компоненты, то тождественны ли они с графитом,

4) каковы размеры кристаллитов графита (если они существуют) в углях.

Нетрудно понять важное значение поставленных задач. Во-первых, ответы на эти вопросы должны пролить свет на природу вещества различных углей. Во-вторых, они могут дать новый способ для точного количественного способа различения углей между собою. В-третьих, можно ожидать, что этот способ различения углей поможет геологической параллелизации отдельных угольных пластов. В-четвертых, в дальнейшем при увязке рентгенометрических качеств с химическими анализами и с определениями тепловых свойств углей вырисовывается возможность научиться по рентгеноснимкам угля судить, хотя бы до некоторой степени, о его качествах как топлива.

Из этого перечисления видно, что перед рентгенометрией углей открывается широкое поле научно-технических приложений.

Не задаваясь на первый раз слишком широкими планами, мы конкретизировали свою ближайшую работу так: снять дебаеграммы последовательного ряда минералов: графита, шунгита, антрацита и каменного угля и обсудить полученные результаты.

III. Литература по рентгенометрии углей и графита

Раньше, чем излагать ход и результаты наших исследований, мы дадим краткие рефераты работ наших предшественников в этой области.

Два направления можно различить в применении рентгеновского метода к изучению углей: А) *просвечивание образцов угля с целью определения его структуры и распределения количества и частью характера золы в нем*; Б) снятие дебаеграмм данного угля с целью определения его природы.

А. Просвечивание углей

Из работ первого направления остановимся вкратце на статьях Кемпа (C. N. Kemp), Винтера (H. Winter) и В. А. Гуськова. Эти статьи, равно как и излагаемые ниже статьи Махадевана (C. Mahadevan), нам указал Ю. А. Жемчужников, которому мы за это весьма признательны.

I. Кемп (*2*) в своей статье 1929 г. излагает метод изучения структуры и содержания и распределения золы в углях путем снятия их рентгенограмм просвечиванием плиток угля. Этот метод подобен таким образом медицинскому методу изучения внутреннего строения человеческого тела путем рентгенопросвечивания. Укажем некоторые из соображений и заключений автора.

а. Наивыгоднейшая толщина пластин — $^1/_2$ дюйма.

б. Слои надо поставить параллельно к лучу.

в. Пластинка вырезается так: уголь помещается в деревянный ящик, заливается гипсом, *закрывается крышкой и затем режется вместе с ящиком пилой*.

г. Расстояние пластинки угля от фокуса рентгенотрубки довольно велико — например 1 *м*, так как надо принять пучок по возможности параллельных лучей, иначе рентгенопроекция будет искажена.

д. Кемп держал искровой промежуток своего аппарата от 5 до 15 *см*, что отвечает примерно 40—100 kV напряжения. Сила тока им применялась в 1—5 mA. При этих условиях необходимая выдержка колебалась от 30″ до 2′.

е. Автор приводит снимки углей, сделанные с двумя целями: 1) для изучения распределения золы по слоям слоистого угля и 2) для изучения более крупных минеральных включений. Зола и более крупные включения минералов (пирита, анкерита и др.) дают более сильные тени на снимках, чем вещество угля. Автор полагает, что по интенсивности тени можно судить даже о характере включения (пирит, кальцит, кварц). Интенсивность измеряется или сравнением с клином из серого желатина или селеновым микрофотометром с гальванометром.

ж. Автор ссылается на 9 предшествовавших работ (в том числе 5 своих), опубликованных, начиная с 1911 г., о применении метода рентгенопросвечивания к изучению углей.

II. В. А. Гуськов (*3*) в том же 1929 г. проделал работу, аналогичную работе Кемпа, но с углями Донецкого бассейна. А именно, он приводит в своей статье рентгенограммы просвечивания (медицинской установкой) 3 кусков угля «из самой верхней части верхней (I) пачки пласта „Двойник“ рудника им. Артема горизонта 426,7 *м*/320 *м*. Эта пачка обозначена знаком J_D^A». Лучи были пропущены параллельно слоистости угля, и рентгенограммы дали возможность, как и у Кемпа, судить о распределении золы в каждом образце. Параллельно велся механический анализ каждого образца с определением содержания золы в каждом классе и с выводом средней зольности. В общем получилось соответствие затенения снимка с содержанием золы. В «заключении» статьи автор полагает, что его опыты выяснят, что рентгеноснимками при надлежащей их постановке можно установить связь их вида с качеством угля по механическому анализу, можно «измерять объемы минеральных примесей и устанавливать их химическую природу», «а отсюда подойти и к определению средней процентной зольности». Для этого автор советует: 1) придавать образцам правильную форму параллелепипедальной плитки; 2) снимок делать по двум взаимно-перпендикулярным направлениям, пуская лучи вдоль слоев; 3) подбирать такое напряжение, при котором чистый уголь был бы прозрачен; 4) по интенсивности теней минеральных примесей устанавливать их характер и средний удельный вес.

Во введении к своей статье В. А. Гуськов указывает, что впервые опыты с просвечиванием каменных углей рентгенолучами вскоре после их открытия (1895 г.) были произведены Курио (Couriot) в 1898 г. Затем ссылается на работы Кемпа.

III. Винтер (*4*) в 1931 г. выступил со статьей «Применение рентгенолучей в петрографии каменного угля» в том же направлении, как Кемп и Гуськов. Отметим существенные моменты в его работе.

Автор устанавливает, что смеси измельченных малозольного (0,9%) угля и многозольного (84,5%) углистого сланца, насыпанные в одинаковые коробки и просвеченные рентгенолучами, дают снимки с учитываемой разницей потемнения лишь, если разница в содержании золы доходит (при его условиях опыта) до 8,36%. При 2% разницы в содержании минеральных примесей различие в степени потемнения снимков не улавливается.

Для более точного учета разницы в интенсивности прошедших сквозь уголь рентгенолучей Винтер в противоположность фотографическому методу и ионизационно-электроскопическому методу, применявшимся Кемпом, применил иной, состоящий в измерении ионизирующей способности прошедших сквозь образец угля рентгенолучей с помощью не электроскопа, а особого рентгено-дозиметра фирмы Сименс. Этот прибор позволил автору довести точность определения содержания золы в угле до 1%. Винтер указывает на важное значение этого метода, во-первых, в смысле ускорения определения зольности: после приготовления образца требуется только включить аппарат и взять отсчет по гальванометру, который однако должен быть предварительно проградуирован с составлением номограммы. Во-вторых, значение метода, по мнению автора, весьма велико для разработки и изучения процессов обогащения угля. Он приводит рентгеноснимки проб угля, подвергшихся сухой или мокрой классификации по крупности или по удельному весу. На снимках с полной наглядностью (по затененности) видно распределение золы в разных классах или в необогащенном угле.

Очень существенно отметить, что Винтер совершенно справедливо указывает, что возможность определять рентгенографически содержание золы в углях ограничивается лишь тем случаем, когда пробы этих углей качественно близки по характеру золы, потому что интенсивность тени, даваемой золою, зависит не только от количества золы, но и от ее состава (точнее—от атомного веса входящих в ее состав элементов): более тяжелые элементы менее проницаемы для рентгенолучей, чем более легкие.

Но при соблюдении условия качественной близости золы определение ее содержания рентгеноспособом автора требует приблизительно (если аппарат установлен и проградуирован) несколько минут, тогда как обычный способ берет 1—2 часа.

Как видим, способ просвечивания при рентгеноисследовании углей имеет довольно ограниченное применение. Он решает главным образом две задачи:

1) помогает изучать распределение золы, посторонних включений и отчасти различных компонентов собственно углеродистого вещества в к у с к а х угля без нарушения их цельности;

2) позволяет быстро определять весовое (но не объемное) содержание золы.

Методика разрешения той и другой задач требует однако еще дальнейшей разработки, так как она далеко не является совершенной.

Что касается попыток некоторых исследователей определять зольные минералы, включенные в уголь в крупном или весьма тонком виде, то выполнение этого методом просвечивания конечно невозможно и нерационально. Крупные включения надо определять обычными методами минералогии (паяльная трубка, оптика), а мелкие — или тоже оптически или посредством дебаеграмм, о чем ниже будет сказано.

Теперь переходим к работам второго направления.

Б. Дебаеграммы (порошкограммы) углей

Это направление имеет цель более глубокую, а именно, оно стремится изучить природу углистого вещества. Оно может также при надлежащей постановке метода давать ответ на вопрос о минеральном составе золы тогда, когда оптический метод становится бессильным вследствие чрезвычайного раздробления вещества золы.

Ввиду того, что вопрос о природе углистого вещества тесно связан с вопросом о степени его ографичения и с вопросом об «аморфном углероде», остановимся в своем обзоре литературы также на работах по рентгенометрии графита и искусственных углей.

Предварительно только напомним сущность метода Дебая-Шеррера-Хёлла, т. е. того метода рентгеноисследования, который здесь единственно применим. Как известно (*1*, стр. 184), этим методом исследуются порошкообразные вещества. Если нам даны целые кристаллы или крупнозернистый материал, то мы должны для применения этого метода измельчить их до состояния пудры. На прессованный столбик или шарик такой пудры пускается узкий пучок рентгенолучей, которые отражаются от плоских сеток множества кристалликов порошка. Отраженные лучи попадают затем на фотопленку (см. рис. 3), имеющую форму полоски. При

этом, как известно (*1*, стр. 184), лучи, отраженные от плоских сеток одного и того же кристаллографического символа (*pqr*), но принадлежащих разным кристалликам порошка, все попадают на одну и ту же темную линию-дужку фотопленки-негатива. На позитиве (см. рис. 3) эти дужки получаются белыми. Таким образом каждая из светлых линий, видимых на позитиве (см. рис. 3), отвечает кристаллической грани данного вещества с определенным символом. Если вещество коллоидально — линии не получаются, получается сплошная вуаль (см. рис. 3*b*). Порошок кристаллов одного и того же вещества дает всегда одни и те же дужки (при одних и тех же условиях опыта), а порошок разных веществ дает разные комплексы дужек.

Из сказанного в принципе ясно, как определяется методом Дебая кристалличность или коллоидальность вещества и как определяется, какие кристаллические вещества входят в его состав.

Остановимся пока на этом. В дальнейшем ходе изложения мы будем давать необходимые дополнительные пояснения.

Краткие рефераты работ по рентгенометрии графита и отчасти углей, появившиеся по 1928 г. включительно, собраны Эвальдом (P. P. Ewald) и Германном (C. Hermann) в их книге «Обозрение структур», вышедшей в 1931 г. (*5*, стр. 41—52).

Наиболее важные из этих работ мы изложим здесь в необходимых для нас деталях несколько подробнее, чем в рефератах Эвальда и Германна. На других — не будем останавливаться или упомянем их кратко.

Затем изложим содержание работ, вышедших после 1928 г.

Нумерацию реферируемых работ будем продолжать.

IV. Дебай (P. Debye) и Шеррер (P. Scherrer), создатели метода, о котором мы пишем, в своих первых статьях (*6* и *7*), описывавших этот метод, в качестве одного из примеров приводят исследование графита и углей. В первой из упомянутых статей содержится лишь немного интересующих нас данных, а во второй им отведено больше половины статьи (*6*, стр. 294—301). Авторы дают первые дебаеграммы графита, антрацита и ретортного угля, снятые при Cu-антикатоде рентгенотрубки.

Для графита авторы дают полный расчет его кристаллической структуры, но, как потом было доказано американским рентгенофизиком Хёллом (A. Hull, *8*), структура, данная Дебаем, не вполне верна.

На снимке Дебая-Шеррера имелось 28 таких линий, расстояния между которыми можно было измерить (с точностью до $^1/_2$—1%).

Результаты этих измерений авторы приводят в таблице II своей работы.

Дебаеграмма графита была профотометрирована электрофотометром Коха (Koch). Приводится фотограмма в виде кривой с резкими максимумами, отвечающими линиям (*6*, стр. 297).

Параграф 4 статьи озаглавлен: «аморфные угли»; ввиду важности для нас этой части работы, приведем несколько цитат отсюда.

Под заголовком «существует ли молекула углерода» авторы пишут следующее.

«Первый вопрос, который здесь следует выдвинуть, есть такой: лежат ли C-атомы в аморфных углях обособленно друг подле друга или существует молекула углерода с характеристичным сцеплением C-атомов? Первый же снимок решил в пользу последней альтернативы: в аморфных углях C-атомы собраны в молекулы».

Были сняты дебаеграммы с аморфных углей, различно приготовленных: 1) из сахара, 2) из ацетилена C_2H_2, 3) из нафталина $C_{10}H_8$, 4) из нефти, 5) из сахара + H_2SO_4; затем были сняты еще 6) ретортный уголь, 7) препарат, приготовленный из антрацита.

Все дали существенно один и тот же результат, а именно, при снимке с Cu-антикатодом они дали три (или 4) расплывшихся линии с максимумами почернения всегда на тех же местах, отвечающих двойным углам отблеска $\vartheta = 24, 43, 80°$ и может быть 180°. Последний максимум неясен, так как к краям фильмы общее потемнение ее (вуаль) очень значительно. На приложенной таблице воспроизведены дебаеграммы антрацита с сильно расплывшимися линиями и дебаеграмма ретортного угля со значительно более узкими линиями. Приведена также фотограмма для угля из сахара, т. е. кривая, представляющая результат фотометрирования дебаеграммы этого угля электрофотометром и наглядно показывающая положение и относительную интенсивность линий.

Авторы приводят затем такую табличку сравнения мест линий на дебаеграммах графита, с одной стороны, и аморфных углей — с другой:

Таблица 1

Двойные углы отблеска, характеризующие положение линий на дебаеграммах

Графит	26°	43°	76°	82°
Аморфные угли	24°	43°	80°	

Авторы добавляют:

«При ширине максимумов не следует удивляться, что графитовые линии $\vartheta = 76°$ и $\vartheta = 82°$ слились в одну единственную полосу среднего положения $\vartheta = 79°$. Также отклонения в 2°, которые здесь проявляются, вполне допустимы вследствие ширины максимумов».

И далее: «Графит и аморфные угли различаются не существенно». Главное отличие авторы видят в тонкопорошковатом состоянии последних, недостижимом механическими средствами. В каждом кристаллике в них по подсчетам содержится приблизительно только 30 атомов.

Авторы полагают, что ширину максимумов можно менять, смотря по способу приготовления аморфного угля, но их место остается постоянным.

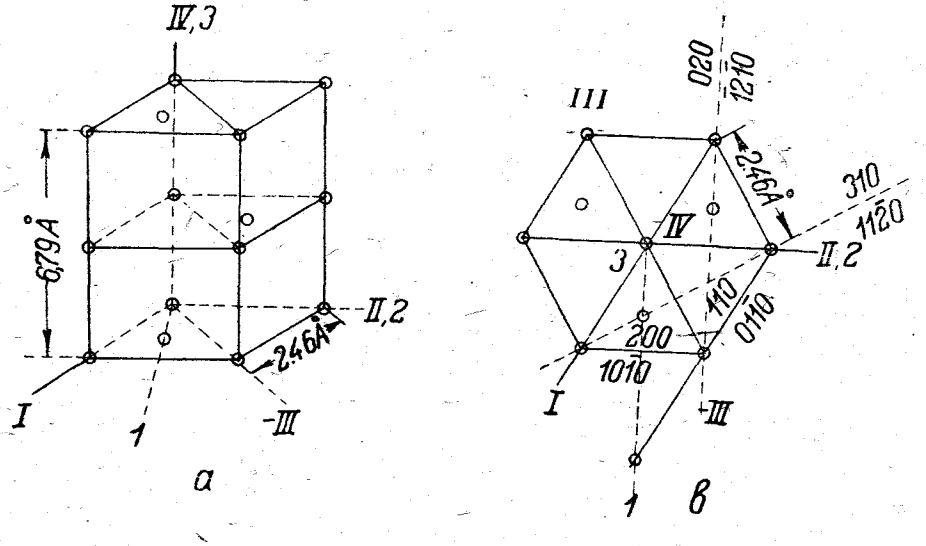


Рис. 1. Структура графита (по О. Гасселю и Г. Марку)

1-II-III-IV — оси обычной гексагирной установки; 1-2-3 — оси «ортогексагональной» установки, принятой Гасселем и Марком.

V. Гассель (O. Hassel) и Марк (H. Mark) (9) в своей статье 1924 г. установили тремя рентгенометрическими методами (Дебая, Лауэ и кристалловращения) структуру графита, почти тождественную со структурой, данной Хёллом (см. выше). Эта структура изображена на рис. 1. Заметим, что все же в этой статье один параметр остался не вполне определенным (0,1 Å$>p>$0).

Для нашей цели существенно упомянуть, что в реферируемой статье приведены репродукции одной дебаеграммы и одной вращательной диаграммы (г и р о г р а м м ы, как следовало бы назвать этот вид рентгенограмм). И, что для нас особенно важно, здесь же содержится полный список: а) расстояний между линиями, б) отвечающих им углов отблеска $\vartheta/2$, в) интенсивностей и символов отражающих граней.

Дебай и Шеррер дали по своим дебаеграммам 25 независимых линий, допускающих измерения; Хёлл измерил 19 линий; Гассель и Марк получили более четкую дебаеграмму с 36 измеримыми линиями, из которых также 25 являются независимыми (т. е. линиями серии $K\alpha$, а остальные 11 принадлежат серии $K\beta$).

Работы Дебая и Шеррера, Хёлла, Гасселя и Марка дают нам в руки эталонные дебаеграммы графита, необходимые для работы по рентгенометрированию углей. Заметим еще раз, что все эти авторы снимали свои дебаеграммы с Cu-антикатодом, за исключением Хёлля (Mo-антикатод).

VI. После Гасселя и Марка структуру графита изучали Бернал (J. D. Bernal, 1924 г.), Моген (C. Maugin, 1925 г.) и Эберт (F. Ebert, 1925 г.). Они (*5*, стр. 50—51) подтвердили структуру, установленную Хёллом и Гасселем-Марком, а не Дебаем-Шеррером. В дальнейшем изложении нам придется воспользоваться некоторыми данными Бернала (*10*). Сейчас мы остановимся несколько подробнее лишь на работе Ф. Эберта.

VII. 1. Эберт (*11*) в своей докторской диссертации прежде всего доказал, что раздвоение некоторых линий на дебаеграммах графита зависит от того, что тонкочешуйчатые его кристаллики при изготовлении столбика выдавливанием графитового порошка проволочным шомполом из стеклянного капилляра располагаются: a) по поверхности столбика — касательно к ней (параллельно оси столбика), b) внутри, т. е. на оси столбика — нормально к этой оси, c) а в промежуточных между осью и поверхностью столбика пунктах — в промежуточном положении. Такой столбик получает строение, как бы сложенное из вставленных друг в друга в параллельном положении полушарий, каждое из которых образовано множеством пластинок графита.

Так как угол отблеска от грани (0001) графита невелик (для лучей $CuK\alpha$ он около 13°), то при описанном выше строении столбика на среднюю продольную линию плёнки отражаются лучи от пинакоида (0001) лишь теми пластинками графита, которые располагаются на поверхности столбика по обе стороны центрального луча нормально к радиусам этого столбика, составляющим приблизительно $90° - 13° = 77°$ с центральным лучом.

Средняя плоскость камеры, расположенная нормально к столбику порошка, содержит четыре таких радиуса, поэтому и отражающих пластинок графита здесь будет четыре. Они дадут две черные точки на правой и две на левой половинах плёнки на некотором расстоянии друг от друга, зависящем от толщины столбика и угла расхождения первичного рентгеновского пучка лучей. Промежуток между этими точками будет светлым (на негативе), потому что внутри столбика не будет пластинок графита, стоящих под необходимым для отражения углом θ к первичному лучу. Понятно, что вне средней линии плёнки будет наблюдаться аналогичное явление, и в результате получится раздвоенная линия от грани (0001).

Для других граней Эберт вывел следующее условие раздвоения их линий на порошкограмме: раздвоение происходит лишь у линий тех граней, для которых соблюдено неравенство:

$$|\theta| + |\varrho| < 90°,$$

где θ — угол отблеска и ϱ — полярное расстояние данной грани, равное углу между нею и (0001).

К этому объяснению Эбертом явления раздваивания линий графита следует сделать одно существенное дополнение. Важную роль играет при этом не только пластинчатость кристалликов графита, но и малый коэффициент абсорбции его. Для пластинчатых веществ с большим коэффициентом абсорбции это явление повидимому не наблюдается.

Возможность раздвоения линий на порошкограммах необходимо принимать во внимание при рентгеноисследованиях графита. Так получаются «аномальные» дебаеграммы графита. При других способах изготовления столбика (например опылением тонкой шелковой нити, смоченной в каком-либо клейком веществе) получается «нормальная» дебаеграмма — без раздвоенных линий.

2. Найденное Ф. Эбертом объяснение раздвоения некоторых линий позволило ему внести некоторые коррективы в данные Дебая-Шеррера. Дебаеграммы Хёлла и Гасселя-Марка оказались «нормальными». Однако в наиболее полные из них — Гасселя-Марка — Эберт также внес некоторые коррективы, заметив у одних линий неправильность приписанных им символов, у других то, что они вероятно происходят от посторонних графиту примесей. Эти коррективы касаются граней, обозначенных у Гасселя-Марка символами: 210, 020, 025 (*11*, стр. 36). Они плохо согласуются с решеткой, выводимой из остальных линий его порошкограммы, почему Эберт считает их принадлежащими посторонним примесям. Это хорошо подтверждается тем, что на порошкограммах Хёлла этих линий нет. Символ 020 Гасселя-Марка следует соединить с символом 310, как это правильно указал Эберт.

3. Далее на основании детального вычисления теоретической интенсивности линий в предположении разных значений параметра p от 0 до $^1/_6$ (см. выше реферат работы Гасселя-Марка) и на основании сравнения этих вычисленных интенсивностей с наблюденными Эберт установил, что наиболее вероятное значение этого параметра есть $p = 0$.

4. Эберт показал, что рентгеноисследования обладают достаточной точностью, чтобы подтвердить данные Кеннготта (Kenngott) и Шёгрена (Sjögren) о гексагональной сингонии графита.

и опровергнуть предположение Норденшёльда (Nordenskjöld) о моноклинной сингонии этого минерала.

При этом автор приходит к выводу, что группа симметрии графита есть D_{6h}^4, а не D_{6h}^3, как считал Бернал.

5. Ряд других вопросов, освещенных работой Эберта, мы здесь излагать не будем.

В дальнейшем при изложении результатов нашей работы мы сравним их с данными о графите некоторых вышеназванных авторов. В общем эти результаты оказались близкими. Однако нам удалось внести некоторые уточнения как в константы решетки, так и в индицировку линий, хотя вопроса о структуре графита в полном объеме мы здесь не рассматриваем.

Переходим к рентгеноисследованиям аморфных углей.

Краткие рефераты относящихся сюда работ: уже упоминавшейся статьи Дебая—Шеррера, затем — Асахары (G. Asahara, 1922 г.), Вевера (F. Wever, 1922 г.), Поха (P. Poch, 1923 г.), Гоффманна (K. A. Hoffmann) и Рёхлинга (C. Röchling, 1923 г.) — можно найти в упоминавшемся выше «Обзоре структур» (*5*, стр. 48—49).

Все эти авторы занимались почти исключительно искусственными аморфными углями. Эти работы установили существование полного перехода от дебаеграммы графита чрез дебаеграммы ряда аморфных углей, дающих более или менее ясные линии графита, к фотопленкам, обнаруживающим лишь общее потемнение без каких-либо заметных темных линий, что свойственно типичным некристаллическим веществам.

Остановимся несколько подробнее на двух позднейших работах этого рода.

VIII. Руфф (O. Ruff), Шмидт (G. Schmidt) и Ольбрих (W. Olbrich) в 1925 г. напечатали статью «Аморфный углерод и графит» (*12*). Главная мысль этой работы заключается в том, что, вопреки мнению Дебая и Шеррера, авторы приходят в выводу о существовании кроме двух кристаллических модификаций углерода (алмаза и графита) еще третьей—коллоидальной. Доказательством этого, по их мнению, служит то, что рядом химических опытов, сопровождаемых снимками дебаеграмм, авторы показывают, что химическая активность (разумея под этим главным образом способность окисляться и растворяться в окислителях) у графита и у сажи, различным путем полученной,—резко отличны. Авторы считают, что графит и аморфный углерод связаны друг с другом переходным состоянием — паракристаллическим, при котором вещество углерода состоит из весьма тонких пластинчатых кристалликов толщиною около 3 слоев атомов.

Авторы сделали снимки дебаеграмм с двух графитов, с двух смесей этого графита с 80% и с 90% угля, не давшего вовсе линий на дебаеграмме, и затем с 23 искусственных углей (и саж), приготовленных разными способами из разных исходных материалов (из дуба, костей, ацетилена, нефти и т. д.). 15 из этих дебаеграмм воспроизведены в работе, остальные не обнаружили линий. Кроме того они приводят 7 дебаеграмм с прокаленной при разных условиях сажи.

Оказалось, что все те дебаеграммы, на которых были заметны или ясно видны линии, имели их на тех же самых местах, где они были у графита. Лишь интенсивность и ширина линий, а также степень общего вуалирования плёнки менялись в зависимости от способа приготовления и обработки препарата.

IX. К. Гоффманн (K. A. Hoffmann), У. Гоффманн (U. Hoffmann) и К. Геррманн (K. Herrmann) в 1926 г. изучали (*13*) методом Дебая так называемый «блестящий углерод» (Glanzkohlenstoff), отлагающийся на неизменяемых твердых поверхностях из газообразных соединений углерода выше 650° (лучше всего при 750—800°); он отличается сильным блеском, твердостью и упругостью, а также стойкостью по отношению к химическим агентам.

К. Геррманн снял дебаеграммы: 1) с цейлонского графита, 2) с лучшего ретортного графита, 3) лучшего «блестящего углерода» и 4) с угля из сахара. Для четырех наиболее интенсивных линий графита авторы дают сравнительную таблицу данных своих и Гасселя-Марка и Эберта (см. табл. 2, стр. 11).

Линии, отвечающие этим четырем, присутствуют и на снимках остальных трех объектов (см. выше) с уменьшением интенсивности и усилением размытости от графита к сахарному углю.

Авторы далее говорят: «Вопрос: существует ли аморфный углерод — мы оставляем открытым. Во всяком случае исследованные нами формы кристалличны, и решетка их такая же, как у графита». Затем, пользуясь формулой Шеррера, авторы по снятым ими со своих дебаеграмм фотограммам определили размеры кристаллитов в каждом из исследованных порошков.

Таблица 2

Наиболее интенсивные линии графита по трем различным исследованиям

Cu-антикатод. Лучи серии $K\alpha$

Интенсивность	Гоффманн-Геррманн	Гассель-Марк	Эберт	Индексы
Весьма сильная	12,6° 13,75° } 13,15°[1]	13°19′	12,52° 13,77° } 13,15°	C02
Сильная	22,2°	21°54′	22,16°	111
Средняя	26,7° 27,5° } 27,1°[1]	26°51′	26,56° 27,76° } 27,1°	004
Сильная	41,5°	41,27°	41,6°	312

Результаты их подсчетов оказались таковы:

Вещество	Поперечник кристаллита	Число атомов в кристаллите
Графит (цейлонский)	Макроскопический	
Ретортный графит	55Å	17 000
Лучший блестящий углерод	38Å	6 300
Уголь из сахара	22,7Å	1 350

Авторы замечают, что между величиной кристаллитов и температурой образования угля имеется прямая зависимость.

X. Теперь мы приступаем к изложению наиболее для нас важных работ индийского физика Махадевана (C. Mahadevan *14*, *15*, *16*, *17*). В первой из них «Изучение X-лучами витрена и дюрена и их конституентов» (*14*) автор напоминает прежде всего классификацию, которую дала литологическим компонентам ископаемых углей Мария Стопс (Marie Stopes, *18*, *19*), разделившая их на: 1) витрен (vitrain, Glanzkohle), 2) фюзен (fusain, Faserkohle), 3) кларен (clarain, разновидность Mattkohle), и 4) дюрен (durain, Mattkohle). Махадеван считает, что существенно различны лишь витрен — глянцевитый, с раковистым изломом, совершенно однородный даже под микроскопом и дюрен—более твердый, матовый с несколько зернистым изломом. Их исследованием он и занимался.

Заметим, что на русском языке современные взгляды на строение и ингредиенты (составные части) ископаемых углей ясно и достаточно полно изложены Ю. А. Жемчужниковым (*18*, стр. 15—18 и 45—65), который считает, что главными по распространенности компонентами ископаемых углей являются кларен и дюрен. Вопреки Махадевану он считает (*18*, стр. 18), что витрен, как и фюзен в большинстве случаев являются только подчиненными по количеству примесями.

Махадеван приводит анализы трех исследованных им образцов витрена.

Таблица 3

Анализы витренов, изученных Махадеваном

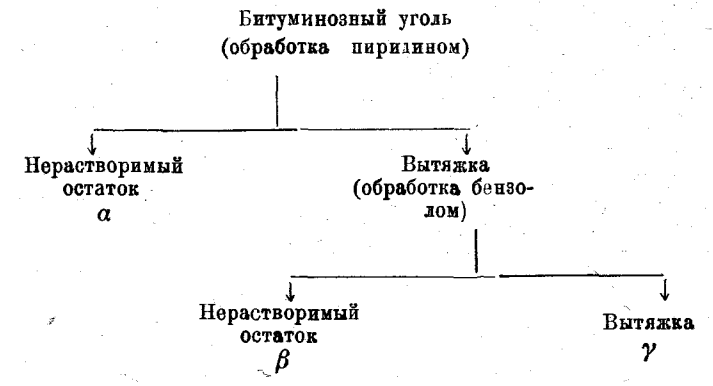
Компоненты	Образцы		
	1	2	3
Влага	1,99	15,08	0,79
Летучие	27,47	38,59	23,78
C (нелетучий)	68,53	45,76	63,32
Зола	2,31	0,57	13,9

[1]) Расщепление этих линий, по Эберту, зависит от ориентировки чешуек графита на поверхности столбика порошка (см. выше реферат его работы).

Анализов исследованного им дюрена автор не дает. Автор снимал не только дебаеграммы с необработанных витренов и дюрена, но и с продуктов их обработки пиридином и бензолом по обычной схеме:

Таблица 4

Схема обработки угля пиридином и бензолом



В работе воспроизведены дебаеграммы, снятые на плоских (не цилиндрических) фотопластинках с отпечатавшимися на них не дужками, а полными кольцами. При перепечатке в журнале они плохо вышли. Результаты измерений интерференционных колец этих дебаеграмм мы сопоставляем в виде приводимой далее таблицы, в которой даются для каждого кольца (линии) не углы отблеска θ, а величины $\frac{d}{n} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$, вычисленные по известной формуле Брагга-Вульфа, где d — расстояние между отражающими плоскими сетками, n — порядок отражения, λ — длина волны рентгенолучей примененного антикатода, θ — угол отблеска. Величины d/n приведены для того, чтобы результаты Махадевана были сравнимы с нашими, полученными из снимков не с Cu-, как у него, а с Fe-антикатодом, для которого λ, а следовательно и углы θ иные, чем для медного.

Таблица 5

Сравнение дебаеграмм графита, дюрена, витрена и продуктов обработки двух последних по Махадевану

Вещества		Кольца							
		1	2	3	4	5	6	7	8
	Графит			**3,39**		**2,13**	**2,01**	1,79	1,69
	Дюрен	(5,49)	**4,31**	**3,38**	**2,49**	2,13	(2,02)	1,80	1,69
Продукты обработки дюрена (см. выше схему)	Зола		**4,31**	3,38	(2,42)				
	α-продукт	(5,50)	**4,32**	**3,38**	**2,49**	2,13		1,80	1,68
	β- „			3,38		(2,13)			
	γ- „	5,79	3,92			(2,12)			
	Пиридиновый экстракт (β+γ)?	5,79	(3,93)						
	Витрен			**3,38**		2,12			
Продукты обработки витрена (см. выше схему)	Зола								
	α-продукт			**3,38**		2,13			
	β- „			3,38		(2,13)			
	γ- „	5,67	3,92			(2,12)			
	Пиридиновый экстракт (β+γ)?	5,68	(3,93)						

Жирным шрифтом напечатаны цифры для весьма интенсивных и интенсивных линий; обыкновенным без скобок — для средне-интенсивных; в скобках — слабые и очень слабые.

Работа эта прекрасно задумана, она дает большой и оригинальный фактический материал, и ряд выводов автора представляется весьма ценным. Но все же в выполнении ее и в другой части выводов — есть крупные недоразумения. Обсудим критически то, что является в ней наиболее существенным.

а. Прежде всего следует заметить что условия снимков дебаеграмм были резко различны: трубка Шеррера с Cu-антикатодом применялась во всех случаях, также напряжение (40 kV), и сила тока (2—3 mA) были одинаковы, но экспозиция продолжалась от 17 часов (для богатого золой дюрена) до 2—3 часов (для смолистых материалов, полученных из растворителей).

Можно не сомневаться, что этим по крайней мере отчасти объясняется значительно бо́льшее количество линий, полученных Махадеваном у дюрена, чем у витрена и у продуктов их обработки. Как показывает весь наш опыт работы с мелкокристаллическими веществами, и как это само собою понятно, — выдержка есть весьма важный фактор: с увеличением ее конечно усиливается четкость линий и выявляются слабые линии, ранее не заметные.

б. Из трех снимков витрена наиболее завуалированным оказался второй, — наиболее богатый водою и летучими, это во-первых. Во-вторых, к этому добавим, что на дебаеграммах α-продуктов, т. е. остатков от выщелачивания углей пиридином, сохраняются все те же дужки (линии), что и на дебаеграммах необработанных углей. В-третьих, следует заметить, что на дебаеграммах α-продуктов значительно уменьшается та густая вуаль, которая присутствует на снимках угля. Все эти факты показывают, что вуаль, поскольку она не является следствием неудачного проявления или некоторой засвеченности фотоплёнки, порождается аморфным (или жидким) веществом, пропитывающим уголь.

в. Махадеван обращает внимание на то, что расстояния между линиями на сильно завуалированных дебаеграммах углей не меняются, по сравнению со слабо завуалированными. Отсюда он заключает, что не меняются углы θ, а следовательно и d в формуле Брагга-Вульфа (см. выше), т. е. расстояния между плоскими сетками кристаллов. Следовательно «внедрение воды в витрене является междуклеточным, а не междумолекулярным».

г. По поводу снимков витрена автор приводит мнение Кросса (Cross) и Бивана (Bevan, 1882 г.) о том, что свободный углерод в угле едва ли присутствует. С другой стороны, Джонс (Jones) и Вилер (Wheeler) установили, что уголь, как и свободный углерод, при окислении оба дают один и тот же продукт — меллитовую кислоту.

Присоединяя к этому свои соображения о том, что витрен настолько гомогенен по составу и структуре, что предполагать в нем свободный углерод, как особый компонент, трудно, и что, с другой стороны, кольца (линии) его дебаеграммы вполне отвечают двум наиболее интенсивным кольцам графита, Махадеван заключает, что свободного углерода в витрене нет, а аналогию с графитом в смысле продуктов окисления и в смысле колец дебаеграмм, т. е. структуры, приходится объяснять существованием в угле сложной углеродной молекулы. Повидимому он представляет себе в согласии с Джонсом и Вилером эту молекулу, как молекулу неких сложных органических соединений, содержащую шестиуглеродное кольцо, в котором атомы С сочленяются непосредственно друг с другом. Этот вывод автора сделан под явным стремлением избегнуть конфликта между данными рентгенометрии и мнением тех исследователей химии угля, которые достаточно авторитетны в этом вопросе в глазах автора.

Нам кажется, что скорее (хотя и некатегорически) по бывшим в его руках фактам автор должен был притти к обратному заключению. К этому мы вернемся при обсуждении полученных нами результатов.

д. По поводу своих снимков дюрена и продуктов его обработки Махадеван подчеркивает (стр. 465), что дебаеграмма дюрена может быть составлена из наложения друг на друга дебаеграмм: 1) его золы, 2) графита и 3) витрена. Как видно из вышеприведенной таблицы, это верно в отношении всех линий дюрена, кроме одной, самой первой, со значением $d = 5{,}49$: этой линии нет ни у графита, ни у витрена, ни у золы дюрена. Так как это кольцо не изчезло и почти не уменьшило свою интенсивность на снимке остатка от выщелачивания дюрена пиридином, то его нельзя приписывать смолистым веществам. Происхождение его остается невыясненным (примесь?)

е. Заслуживают особенного внимания полученные Махадеваном результаты рентгеноснимков продуктов обработки витрена и дюрена.

Прежде всего мы видим из приведенной таблицы, что линия 3, имеющаяся и в углях и в графите, переходит из углей в золу дюрена и в α- и β-продукты и дюрена и витрена. Если присутствие ее в золе и особенно в α-продукте (нерастворимом в пиридине остатке) можно объяс-

нить тем, что эта линия вызывается на дебаеграммах углей присутствующим в их составе графитом, то для β-продуктов это объяснение едва ли годится, так как невозможно предполагать растворимость графита в пиридине. К этому можно добавить, что линия 5, имеющаяся также и в графите и в обоих углях, переходит из последних в их α-, β- и γ-продукты, но в золу не переходит.

Объяснение, которое дает этому Махадеван, напоминаем, заключается в том, что в углях по его предположению нет графита, но есть «сложная молекула углерода» с шестиатомным кольцом атомов С. Эта сложная молекула очевидно в виде некоторых соединений ароматического ряда переходит в раствор в пиридине и потом в бензоле и дает как в исходных углях, так и в осадках от выпаривания вытяжек дужки 3 и 5. Присутствие этих же дужек в графите объясняется с этой точки зрения наличием того же шестиатомного кольца в структуре графита.

Но при этом наличие линии 3 в золе дюрена при отсутствии там линии 5 очень трудно объяснить без натяжек: приходится допускать, что линия 3 состоит из случайно слившихся линий какого-то растворимого в пиридине соединения углерода и минеральной примеси.

Вопрос с объяснением этого факта нам представляется открытым в особенности потому, что детальные условия опытов автором не описаны.

ж. Далее обратим внимание на появление двух новых линий (левее линии 1 и между линиями 2 и 3, см. табл. 5) в пиридиновом экстракте и в γ-продуктах обоих углей. Для дюрена эти линии дают по вычислениям Махадевана расстояния $d/n = 5{,}79$ и 3,92, а для витрена — 5,68 и 3,93 (в онгстремах). Ни у графита, ни у исходных углей этих линий нет. О причинах их появления автор ничего не говорит. Нам представляется, что здесь могут быть два объяснения.

В обоих исходных углях присутствуют в небольшом количестве может быть весьма тонкораздробленные органические кристаллические вещества, которые на дебаеграммах исходных углей не дают своих линий именно вследствие относительно малого содержания их и вследствие большой дисперсности. Растворители (пиридин и бензол), извлекая их из угля, дают их затем в осадке после выпаривания экстракта в концентрированном (или может быть в более кристаллическом) виде. Поэтому на дебаеграммах пиридинового экстракта и продукта γ линии этих веществ появляются.

Второе возможное объяснение таково. Органические вещества, пропитывающие угли, находятся в них в некристаллическом (коллоидальном) состоянии, давая на их рентгенограммах лишь общую вуаль. При воздействии пиридина они (или часть их) дают с ним некоторые новые кристаллизующиеся соединения, которые и вызывают новые линии на дебаеграммах осадков от выпаривания вытяжек ($\beta + \gamma$)- и γ-продуктов.

з. Следующее замечание, которое необходимо здесь сделать, таково. На цифры расстояний d/n, приводимые Махадеваном и сгруппированные нами выше в табл. 5, нельзя смотреть как на точные. Это по трем причинам. Во-первых, поправка на величину объекта снимка, на неточность аппаратуры и проч. повидимому не была принята во внимание, по крайней мере не указаны способы ее введения. Во-вторых, все вычисления сделаны в предположении, что линии дебаеграмм происходят от лучей серии $K\alpha$ антикатода (Cu). Между тем, как увидим далее, и у графита и у углей лучи серии $K\beta$ должны приниматься во внимание. Наконец, в-третьих, как показали наши исследования, у углей отдельные линии сливаются и дают максимумы почернения на местах, которым не отвечают никакие реальные расстояния между атомами или плоскими сетками кристаллического вещества.

и. Наконец о линиях золы дюрена. Их всего 3 (см. табл. 5): 4,31; 3,38; 2,42. Первая и последняя присутствуют только у золы, угля (дюрена) и у его α-продукта, т. е. остатка после выщелачивания дюрена пиридином. В то же время этих линий нет ни у витрена ни у графита. Эти факты доказывают, что эти две линии обусловлены скорее всего минеральными примесями угля.

Средняя же из трех линий, для которой $d/n = 3{,}38$, отличается от обеих предыдущих тем, что она не только наблюдается у исходного дюрена и у его α-продукта, но присутствует также и у его β-продукта и также у графита, у витрена и у α- и β-продуктов последнего.

Лишь γ-продукты обоих углей и их пиридиновые экстракты лишены этой линии, которая в них заменяется довольно близким, но смещенным максимумом почернения с $d/n = 3{,}93$.

Об этой линии 3,38 сказано подробно выше в пунке «е».

В работе 1935 г. (17) Махадеван дает сводку своим предыдущим исследованиям, пополняя их некоторыми новыми данными. Из новых данных отметим главнейшие.

1. Кроме витренов и дюренов здесь приводятся исследования фюзена и его золы, который дал порошкограмму, представляющую сумму порошкограмм графита и золы плюс еще одна линия с межплоскостным расстоянием $d = 7{,}16$ Å.

2. Автор дает определения размеров частиц 7 витренов по упрощенной формуле Лауэ. Эти размеры по его вычислениям от 15 до 63 Å. Он считает, что это указывает на коллоидную природу витренов, и противополагает их дюренам с более грубыми частицами. Он считает это подтверждением взглядов Фермора об эмульсоидном характере витренов и о суспензоидном — дюренов, у которых вещество витрена служит дисперсионной средой, в которой рассеяны более крупные частички обугленного растительного вещества.

3. Автор вводит понятие об индексе (коэффициенте) рассеяние (scattering index), т. е. условном числе, измеряющем степень общей вуали порошкограммы. Оценивая этот индекс на глаз (визуально) для порошкограмм 10 пермокарбоновых индийских и для 4 третичных витренов и сопоставляя этот индекс с приближенным анализом углей, он ясно показывает увеличение этого индекса (от 4 до 9) с возрастанием суммы содержания влажности и летучих компонентов (от 23,39 до 56,62%). Цифры в скобках даны здесь для пермокарбоновых витренов. Для всех 4 изученных третичных витренов индекс равен 9 при колебании суммы влажности и летучих от 46,63 до 53,57%. Таким образом у третичных углей индекс рассеяния при одном и том же содержании суммы влажности и летучих выше, чем у пермокарбоновых. На наш взгляд это объясняется тем, что здесь больше весьма тонкодисперсного углерода, рассеивающий эффект которого добавляется к эффекту влажности и летучих компонентов.

4. Дегидратация заметно понижает вуаль порошкограмм, а «деволятилизация» почти уничтожает эту вуаль.

5. Заключения автора о природе золы в углях весьма неудачны. Автор вычислил межплоскостные расстояния для «silica—SiO_2» и для «alumina—Al_2O_3», сравнил их с соответственными данными для золы и решил, что именно эти вещества являются существенными компонентами золы исследованных им углей.

Однако вычисленные им расстояния возбуждают полнейшее недоумение (стр. 24, табл. IX):

Плоскости вещества	100	010	001
SiO_2	4,25	4,25	4,45
Al_2O_3	4,11	4,11	3,54

Во-первых, непонятно, для каких модификаций SiO_2 и Al_2O_3 сделаны эти вычисления? Можно думать, что—для низкотемпературного кварца и для корунда. Но так как оба они тригирной сингонии, то межплоскостные расстояния их для всех трех граней (100), (010), (001) должны быть равны. Непонятно, почему у автора для (001) получились иные цифры, чем для двух остальных.

Во-вторых, схождения этих расстояний с расстояниями для золы, приводимыми автором в табл. III, не наблюдается.

Наконец, в-третьих, корунд весьма мало вероятен в золе углей. Скорее там можно ожидать каких-либо продуктов дегитратации каолинита.

XI. С целью несколько ориентироваться в том предположении Махадевана, что линии дебаеграмм углей и осадков от их вытяжек пиридином и бензолом могут зависеть от присутствия в углях и в осадках неизвестных органических соединений со сложной молекулой, включающей в себе шестиатомное углеродное кольцо, приведем кратко сведения из работы Брумэ (B. Broomé) по рентгенометрии твердого бензола (*20*). А именно, приведем здесь с небольшим сокращением таблицу линий дебаеграмм с соответствующими им величинами d/n для сравнения дебаеграммы бензола с дебаеграммами углей, снятых Махадеваном (табл. 6).

В этой таблице принята десятиступенчатая скала интенсивности линий, оценивавшаяся на глаз. Интенсивности выше 5 напечатаны жирным шрифтом, чтобы выделить резче более интенсивные линии. Величины d/n вычислены здесь из формулы $\lambda = 2\frac{d}{n}\sin\theta$ — все по $\lambda = 1{,}932$ Å, т. е. в предположении, что все линии образованы на дебаеграмме Fe-лучами серии $K\alpha$. Это делает таблицу 6 бензола вполне сравнимой с вышеприведенными (табл. 5) цифрами Махадевана величин d/n для углей. При этом надо однако иметь в виду, что не все приведенные в этих таблицах величины d/n верны, так как некоторые линии дебаеграмм несомненно образованы лучами серии $K\beta$. По данным Брумэ, у бензола таковы все линии, для которых в таблице 6 значения d/n поставлены в скобки.

Из сопоставления линий бензола (табл. 6) с линиями графита и углей (табл. 5), по Махадевану, вытекает следующее.

Таблица 6

Дебаеграмма бензола по Б. Брумэ

Порядковый № линии	Интенсивность	d_α/n $\lambda_{FeK\alpha} = 1{,}932$ Å	Порядковый № линии	Интенсивность	d_α/n $\lambda_{FeK\alpha} = 1{,}932$ Å
1	2	5,35	18	2	2,12
2	**8**	(4,90)	19	2	2,10
3	**10**	4,46	20	**6**	2,005
4	1	(4,13)	21	4	1,915
5	1	(3,90)	22	4	1,86
6	**6**	3,71	23	4	1,79
7	**7**	(3,44)	24	3	1,73
8	**9**	3,11	25	1	1,66
9	**4**	(2,95)	26	4	1,61
10	1	(2,81)	27	4	1,585
11	**6**	2,69	28	1	1,54
12	5	2,61	29	1	1,43
13	4	2,52	30	1	1,28
14	5	2,43	31	3	1,24
15	5	2,38	32	3	1,205
16	3	(2,25)	33	3	1,173
17	3	(2,22)	34	3	1,169
			35	3	1,15

1. Прежде всего сравним линии графита на снимке Махадевана (табл. 5) с наиболее близкими к ним линиями бензола (табл. 6).

Таблица 7

Сравнение интенсивнейших линий графита (по снимку Махадевана) с линиями бензола (по снимку Брумэ)

Графит		Наиболее близкие линии бензола		Разность $(d/n)_Г - (d/n)_Б$
Интенсивность	$(d/n)_Г$	$(d/n)_Б$	Интенсивность	
5	3,39	3,44	3,5	— 0,05
4	2,13	2,12—2,10	1	+ 0,02
4	2,01	2,01	3	± 0
3	1,79	1,79	2	± 0
3	1,69	1,66—1,73	1,5	— 0,04

Видим, что каждой из 5 наиболее сильных линий графита находятся соответствующие линии у бензола. При этом разность соответственных величин d/n для этих линий не превосходит 0,05 Å. Но в то же время абсолютная и относительная интенсивности этих 5 линий бензола являются не такими, как их следовало бы ожидать: например 2 и 5 линии (табл. 7) относятся к весьма слабым у бензола и стоят на 4 и 5 местах, а у графита по крайней мере 2 линия по интенсивности стоят на 2 или 3 месте.

2. Задаваясь обратным вопросом, присутствуют ли на дебаеграмме графита главнейшие линии бензола, мы должны воспользоваться более подробной, чем у Махадевана, дебаеграммой графита, приведенной у нас далее (см. табл. 11), по нашим данным. (В обоих случаях при вычислениях d/n принята для всех линий λ для лучей Fe серии $K\alpha$.) Берем 7 наиболее интенсивных линий бензола и составляем для них таблицу, подобную таблице 7 (см. табл. 8).

Из этой таблицы 8 видим, что дебаеграмма графита не включает в себе большинства из главных линий бензола: двух (линий 1 и 3 в табл. 8) — вовсе нет, для трех (линий 2, 4 и 6) разность $(d/n_Б - d/n_Г)$ достигает таких величин, что линии эти нельзя считать соответственными друг другу. Лишь две линии бензола (5 и 7 в табл. 8) находят более или менее отвечающие им линии графита.

Таблица 8

Сравнение интенсивнейших линий бензола (снимок Брумэ) с линиями графита (наш снимок)

Бензол		Наиболее близкие линии графит		Разность величин $(d/n)_Б - (d/n)_Г$
Интенсивности	$(d/n)_Б$	$(d/n)_Г$	Интенсивности	
5	4,46	—		
4,5	3,11	3,32	5	—0,21
4	(4,90)	—		
3,5	3,44	3,32	5	+0,12
3	3,71	3,67	4,5	+0,04
3	2,69	2,28	2	+0,41
3	2,005	2,06	4	—0,05

Таким образом можно сделать заключение, что структура графита входит, как составная часть, в структуру бензола, но не обратно.

3. Отвлекаясь несколько в сторону, упомянем, что сравнением структур графита и бензола детально занимался недавно умерший немецкий кристаллограф Бекенкамп (J. Beckenkamp) (*21* и *22*), основываясь на структуре графита, данной Хёллом и позднее исправленной Гасселем и Марком, и, еще не имея данных по рентгенометрии бензола, Бекенкамп установил простые соотношения между единичными отрезками по кристаллографическим осям у тригонального графита и ромбического бензола и выяснил общие черты между их структурами. В детали этого мы здесь вдаваться не будем, так как это не связано с темой нашего исследования.

4. Наиболее интересным для нас в связи с бензолом является следующий вопрос. Если допустить, что у бензольных производных сохраняются важнейшие дебаевские линии самого бензола, то полезно поискать среди линий бензола избыточные по сравнению с графитом линии дебаеграмм углей и их пиридиновых и бензольных вытяжек.

Прежде всего отберем по таблице 5 эти избыточные линии.

Таблица 9

Избыточные по сравнению с графитом линии дюрена и продуктов обработки дюрена и витрена (по снимкам Махадевана)

Материал	Избыточные линии по сравнению с графитом (d/n)		
Дюрен, его зола и его α-продукт		5,49	2,49
γ-продукт и пиридиновые вытяжки дюрена и витрена	5,79	5,67	3,92

Линия 2,49[1], присутствующая только у дюрена и его золы и исчезающая у экстрактов из него, конечно должна объясняться примесью минеральных веществ к углю, и ее нет надобности сравнивать с линиями бензола. Остаются 4 линии. Сопоставляя эти 4 линии с линиями бензола (табл. 6), получаем таблицу 10 (см. стр. 18).

Эта таблица дает отрицательный результат в смысле объяснения избыточных линий линиями бензола: первых двух линий у бензола вовсе нет, для линии 3 разница +0,14 выходит за пределы ошибки наблюдения, а последняя линия находит себе близкую среди линий бензола лишь весьма слабую (интенсивность = 1), что равносильно также отсутствию этой линии. Таким образом мы остаемся в неведении, какие именно вещества вызывают избыточные линии Махадевана на дебаеграммах углей и их вытяжек пиридином и бензолом. Для решения этого вопроса необходимы дополнительные исследования, прежде всего химические анализы экстрактов.

[1] Судя по работе И. Д. Седлецкого и Б. Бруновского (*42*), вышедшей во время печатания нашей статьи, линию 5,49 можно приписать наличию гуминовой кислоты.

Таблица 10

Сравнение избыточных линий ископаемых углей с линиями бензола

Угли и продукты их обработки		Бензол		Разность $(d/n)_У - (d/n)_Б$
Интенсивность линий	$(d/n)_У$	$(d/n)_Б$	Интенсивность линий	
5—3	5,79	—		
5—3	5,67	—		
1	5,49	5,35	2	+0,14
3—1	3,92	3,90	1	+0,02

XII. Что касается шунгита, то его дебаеграмма впервые была получена С. Конобеевским (23). В этой работе главной темой автора являлось исследование твердых растворов железа в графите. Шунгиту здесь отведено сравнительно немного места, между прочим. Мы воспроизводим здесь две схематизированные дебаеграммы, приводимые автором в его статье. Одна из них (левая) снята с шунгита в его естественном состоянии (т. е. с необработанного ничем), а другая (правая) — с шунгита, обработанного H_2SO_4 (рис. 2).

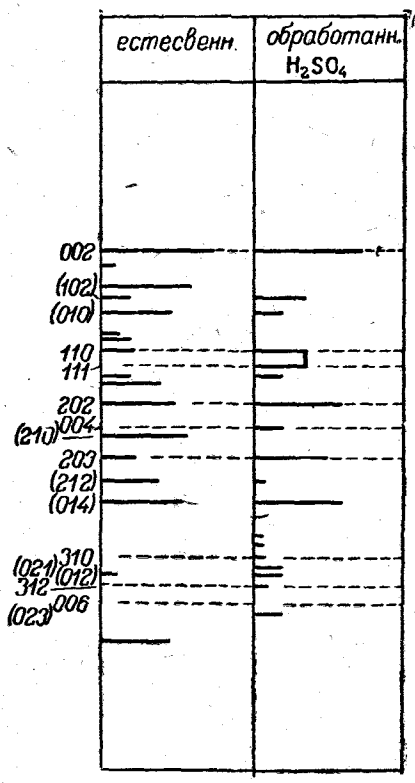


Рис. 2. Дебаеграммы шунгита (по С. Конобеевскому).
Пунктирные линии показывают положение линий чистого графита.

Автор не описывает внешнего вида и свойств исследованного им шунгита. Как видно из левой дебаеграммы, на ней имеются 16 линий, из которых лишь 4 (и притом не все самые интенсивные) совпадают с линиями графита. После обработки посредством H_2SO_4 получена дебаеграмма, имеющая 18 линий, из коих уже 8 совпадают с линиями графита.

Присутствие добавочных линий сверх имеющихся у чистого графита автор наблюдал и на дебаеграммах некоторых природных графитов и графитов прокаленных с Fe или обработанных H_2SO_4. Он объясняет их наличием твердого раствора Fe в графите. Этот взгляд трудно разделить с точки зрения генезиса природного графита. На разборе этих выводов автора здесь не место останавливаться.

О шунгите собственно С. Конобеевский говорит следующее (стр. 389).

«Его рентгенограмма обладает многими линиями из которых некоторые совпадают с линиями графита Характеристична первая сильная линия снимка шунгита, которая вполне аналогична интенсивной линии (002) графита. Она представляет отражение второго порядка на плоскости базиса решетки графита. Большинство других линий графита (111) (004), (310) (312) или слабо выражены или совершенно отсутствуют. Однако они появляются после того, как шунгит обработан концентрированной H_2SO_4, как это видно из фиг. 2».

И затем еще далее автор пишет следующее (стр. 396).

«Что касается шунгита, то пока полученные результаты не могут удовлетворительно объяснить его структуру. После обработки посредством H_2SO_4 его рентгенограмма приближается к типу нормальной рентгенограммы графита, что говорит за родство решеток шунгита и графита. Это подтверждается еще и тем, что многие «сверхструктурные линии» шунгита находятся как в мариупольском графите, так и в искусственных препаратах

После изложения наших результатов мы вернемся еще к обсуждению результатов С. Конобеевского. Здесь заметим лишь кратко, что избыточные по сравнению с графитом («сверхструктурные») линии шунгита могут обусловливаться разными обстоятельствами, из коих минеральные примеси (загрязнения) есть лишь одна из причин. По указанным выше соображениям весьма мало вероятно, что в шунгите есть растворенное металлическое железо, что хотя прямо и не сказано в реферируемой статье, но что намечается ходом ее изложения.

Появление графитовых линий и исчезновение некоторых линий у шунгита после обработки H_2SO_4 может быть объясняется тем, что H_2SO_4 выщелачивает из шунгита коллоидные органические вещества, создающие общую вуаль пленки. После их удаления новый снимок получается более прозрачным, существовавшие уже линии выступают резче и выявляются даже такие, которые на снимке необработанного шунгита не были видны вовсе за общим потемнением пленки. Некоторые же линии примесей могут исчезнуть вследствие растворения этих примесей в H_2SO_4.

На этом заканчиваем обзор литературы и переходим теперь к изложению результатов наших исследований.

IV. Исследованный материал

Мы исследовали рентгенометрически 4 объекта, которые здесь и опишем.

1. *Графит* из Сатрагау (Satragau, о-в Цейлон). Кристаллический, чистый.

2. *Шунгит* из месторождения близ Шунги в Карелии.

Образец 1-ой разности, от которого взята проба для снятия дебаеграммы, является типичным для этого минерала.

Сложение его плотное, подобное обсидиану или стеклу. Цвет его черный с чуть заметным буроватым отливом. Черта — черная блестящая. Блеск — полуметаллический сильный. На плоскостях, соприкасавшихся с боковой породой, или на плоскостях расколов по трещинам местами — зеленовато-желтые с жирным блеском с твердостью 2 корочки или грязновато-бурая побежалость. Излом — типично-раковистый, местами с ясно видимыми концентрическими и радиальными линиями, может быть говорящими за его коллоидальную природу или по крайней мере происхождение из коллоида. Твердость = 4.

Описания «2-ой и 3-ьей разностей» шунгита будут даны ниже (гл. VIII).

3. *Антрацит* из Донецкого бассейна (пл. IX, 29). Рудник Октябрьской революции (б. Петропавловский). Возраст $C_2^5 R_5$.

Текстура его грубо сланцевато-слоистая с толщиной отдельных слоев до 3 *мм*. На плоскостях сланцеватости — корочки бесцветного прозрачного минерала, не выделяющего CO_2 от действия HCl, прозрачного, одноосного, но ближе нами не изучавшегося. Цвет этого антрацита — чисто черный. Блеск — сильный алмазовидный. Излом — раковистый, в некоторых участках зернисто-раковистый.

В связи с этим сложение его не вполне однородное: преобладают участки с совершенно однороднораковистым изломом (витрен?), участки же с изломом зернистым (дюрен?) отходят количественно на второй план. Твердость = 3.

4. *Каменный уголь* из Донецкого бассейна. Точнее месторождение неизвестно. Это довольно типичный матовый уголь неоднородного строения. В небольшом количестве в нем попадаются сильно блестящие участки с типичным раковистым изломом, местами видны круглые разрезы, напоминающие по строению поперечное сечение древесного ствола, но диаметром в 5—10 *мм*. Местами строение волокнистое, местами зернистое. В главной массе повидимому состоит из дюрена и фюзена, однако микроскопическим изучением исследованных нами углей мы не занимались.

Цвет — чисто черный. Местами заметны белые корочки, которых однако гораздо меньше, чем у описанного выше антрацита. Твердость = 2,5.

Сначала для рентгеноснимков материал был взят по возможности чистый, но без специальной отборки. Когда на первой дебаеграмме антрацита было получено очень много линий, то опыт был повторен над специально отобранным из образца антрацита материалом. Отбор был произведен сотрудницей Минералогического кабинета ЦНИГРИ Т. С. Едемской под бинокулярным микроскопом.

V. Ход рентгеноисследования и его ближайшие результаты

Как уже было указано, в настоящей работе применен исключительно метод исследования, введенный Дебаем и Шеррером, — метод порошка. Исследуемые вещества истирались в ступке в тонкий порошок и затем прессовались через стеклянный капилляр в цилиндрические столбики

диаметром 1 *мм*. Кроме того для графита по причинам, указанным ниже, мы сделали снимки со столбиков, полученных нанесением порошка графита на смоченную коллодиумом стеклянную нить. Приготовленные таким образом столбики устанавливались по оси камеры Дебая конструк-

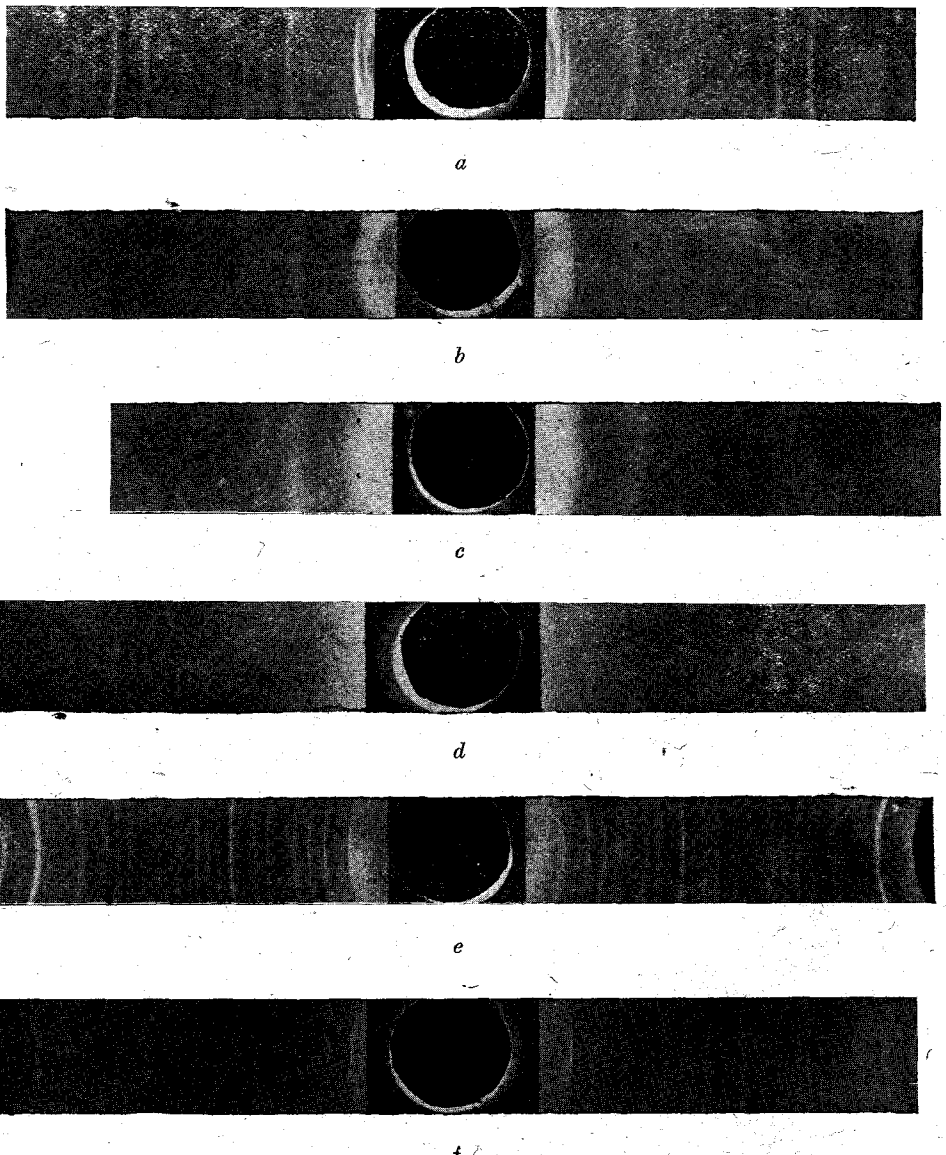


Рис. 3. Дебаеграммы графита, антрацита, шунгита и каменного угля.
a — графит, *b* — каменный уголь, *c* — антрацит, *d* — шунгит, первая разность, *e* — шунгит, вторая разность, *f* — шунгит, третья разность.

ции ГФТИ (Государственного Физико-технического института) следующих диаметров:

	мм
для графита	46,13
„ шунгита	46,13
„ антрацита	45,70

Диаметр камеры для каменного угля, как увидим далее, не имеет для нас значения.

Трубка Хаддинга с водяным охлаждением и Fe-антикатодом работала при напряжении, близком к 45 kV и нагрузке 15—20 mA. При таких условиях необходимо было экспонировать

около 10 час. для каждого образца. В результате опыта получены порошкограммы, представленные в виде позитивных отпечатков на рис. 3 a, b, c, d и схематически на рис. 4.

Расстояние между симметричными линиями на фотографических плёнках были измерены при помощи циркуля и линейки. Для первых двух линий графита измерения были потом проверены посредством выверенного микроскоп-микрометра (точность отсчета до 0,001 *мм*). Средние результаты измерений приведены в таблице 11) для тех линий, которые поддавались измерению).

Из приведенных порошкограмм (дебаеграмм, рис. 3a, 3b, 3c, 3d), из схемы (рис. 4) и из таблицы 11 непосредственно видно, что на наших снимках графит дал 16 измеримых линий, антрацит — 9 и шунгит —7. Каменный уголь не дал ни одной. На снимках первых трех минералов можно было констатировать присутствие бо́льшего числа линий, но измерить их расстояния не удалось, ввиду того, что они весьма слабо выражены.

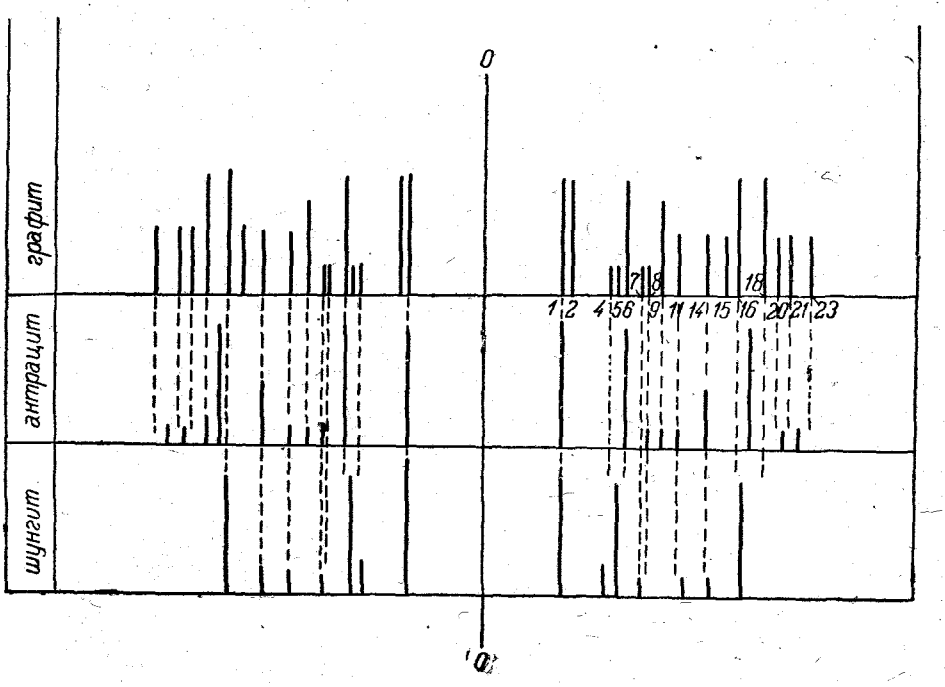


Рис. 4. Схематические дебаеграммы графита, антрацита и шунгита.

Fe-антикатод; диаметр камеры $D = 46{,}13$ *мм*. (45 kV, 20 mA, 10 часов). Пунктирные линии показывают положение линий чистого графита.

Все дебаеграммы завуалированы; наименее интенсивная вуаль у графита, затем по порядку идут антрацит, шунгит, каменный уголь. Характер распределения вуали, а также интенсивность линий отчасти видны и на репродукциях дебаеграмм (см. рис. 3), но гораздо лучше на фотограммах, о которых мы будем говорить далее. Здесь лишь упомянем, что, как обычно, вуаль имеет минимум интенсивности примерно в середине каждой половины плёнки, усиливаясь в каждой половине как к центру, так и к концам дебаеграммы. Следует однако не упускать из виду, что качество снимка, кроме вольтажа, ампеража и экспозиции, зависит от установки камеры перед окошком трубки и от проявления снимка.

Как из рис. 3 и 4, так и из таблицы 11 видно, что дебаеграммы антрацита и шунгита в общем сходны с дебаеграммой графита. Отличия заключаются в том, что более слабые линии графита у антрацита и шунгита исчезают, а близко стоящие пары более сильных линий сливаются в одну с максимумом в промежутке.

Заметив это как предварительный результат, мы вернемся к нему еще после изложения данных фотометрирования, когда он выступит с большей ясностью.

Таблица 11

Результаты измерений расстояний между линиями дебаеграмм (Fe-антикатод, D камеры = 46,13 *мм*,[1] d столбика = 1 *мм*)

№№ линий	Интенсивности, оцененные на глаз			Расстояние $2e$ между симметричными линиями на плёнке (в *мм*)		
	графит	антрацит	шунгит	графит	антрацит	шунгит
1	$4^1/_2$	5	5	25,7	25,2	26
2	5			28,4		
3	2	0	$1^1/_2$	41,5	—	$40^1/_2$
4	2	0	0	43,9	—	$44^1/_2$
5	$3^1/_2$	$3^1/_2$	$4^1/_2$	46,2	46,4	—
6	2	0	0	52,0	—	53
7	2	$^1/_2$	$^1/_2$	53,1	53,1	—
8	4	$1^1/_2$	0	58,1	59,0	66
9	3	$^1/_2$	$^1/_2$	63,6	64,6	75
10	3	3	1	73,5	73,7	—
11	3	0	0	80,4	—	
12	$4^1/_2$	$2^1/_2$	$3^1/_2$	84,1	88,4	$85^1/_2$
13	$4^1/_2$			92,2		
14	3	1	0	97,6	99,7	
15	$2^1/_2$	$^1/_2$	0	100,8	104,1	—
16	$2^1/_2$		0	108,4		—

VI. Некоторые замечания о нашей порошкограмме графита

В целях полной уверенности в пригодности нашей порошкограммы графита в качестве эталона нами было произведено ее сравнение с результатами, полученными другими рентгеноисследователями графита, работы которых были упомянуты нами выше в обзоре литературы.

Мы не будем здесь подробно излагать ход этого сравнения, во-первых, потому, что это значительно увеличило бы объем этой работы и усложнило бы без особой нужды ее понимание, и, во-вторых, потому, что мы предполагаем наши рентгеноисследования графита изложить в отдельной статье.

Здесь мы считаем однако необходимым хотя бы кратко сказать, какой именно экспериментальный материал был нами получен для графита, как он был обработан, и какие результаты, существенные для темы этой статьи, были при этом получены.

Для того, чтобы привести наши эмпирические данные, содержащиеся в таблице 11, к такому виду, в котором они были бы сравнимы с результатами других рентгеноисследований, сделанных при иных значениях λ (длина волны), мы подвергли наши найденные опытом данные (см. табл. 11) следующей обработке.

1. По непосредственно измеренным на пленке расстояниям $2e$ для 16 пар соответственных линий порошкограммы графита (5 колонна табл. 11) были вычислены отвечающие этим линиям углы отблеска θ из формулы

$$\frac{4\theta}{360} = \frac{2e}{\pi D},$$

где D — диаметр камеры, равный у нас 46,13 *мм*.

2. В вычисленные таким образом 16 углов θ была затем введена поправка, чтобы исключить большую часть возможных ошибок опыта: влияние толщины столбика, неточность его центрировки в камере, неточность измерения диаметра камеры, возможную неточность в кругоцилиндричности плёнки, расширение или стягивание ее при проявлении и высушивании и пр.

Мы применили один из наиболее совершенных способов введения поправки — способ Отта (*25*, стр. 197)-Вайкоффа (*24*), состоящий в снятии вспомогательной порошкограммы со смеси исследуемого вещества (у нас — графита) и стандартного (мы применили NaCl). На этой вспомогательной плёнке получились при этом как линии графита, так и расположенные среди них

[1] Антрацит был снят в камере с $D = 45{,}70$ *мм*. В таблице приведены и для него расстояния, перечисленные на $D = 46{,}13$ *мм*.

линии NaCl. По расстояниям $2e$ между линиями этой плёнки были вычислены затем углы отблеска θ как для линий графита, так и для линий NaCl. Так как для последнего истинные значения углов θ известны, то, вычитая их из вычисленных по нашей вспомогательной плёнке, мы нашли поправки углов θ для разных мест нашей плёнки. Поскольку ошибки в θ происходят от одних и тех же причин и для NaCl и для графита, и поскольку линии графита лежат между линиями NaCl или вблизи их, мы находили поправки для углов θ графита интерполяцией между поправками для углов θ хлористого натрия. Для этого строили кривую поправок: неисправленные θ_{NaCl} — по абсциссам, поправки — по ординатам. Тогда по вычерченной кривой легко находилась поправка для любого полученного из опыта (неисправленного) угла θ графита. Так были получены 16 исправленных углов.

3. По исправленным углам θ были затем вычислены межплоскостные расстояния d/n, отвечающие каждой линии плоских сеток из формулы Брагга-Вульфа:

$$n\lambda = 2d \sin\theta,$$

беря при каждой линии для λ два значения $\lambda_{FeK\alpha} = 1{,}934$ и $\lambda_{FeK\beta} = 1{,}753$.

4. С другой стороны, по углам θ, приведенным в упоминавшейся работе Гасселя-Марка, были вычислены межплоскостные расстояния для 36 линий их порошкограммы.

5. Так как d/n не должны зависеть ни от каких условий опыта, т. е. от длины волны λ применяемых лучей, от диаметра камеры D и т. д., а должны зависеть лишь от структуры исследуемого вещества, то наши d/n и d/n других авторов (в нашем случае Гасселя-Марка) подлежат непосредственному сравнению. В идеальном случае они должны совпадать для соответственных линий.

6. Проделанное нами сравнение показало, что все 16 наши линий находят себе соответственные среди 36 линий порошкограммы Гасселя-Марка. При этом устанавливались и кристаллографические индексы плоской сетки, отвечавшей каждой линии пленки.

7. Отклонения межплоскостных расстояний обеих плёнок колебались от 0,00 до 0,06 Å. Число отклонений каждой величины показывает следующая таблица.

Таблица 12

Распределение отклонений Δ величины d/n для плёнок нашей и Гасселя-Марка

Величина отклонений	0,00 Å	—0,01 Å	—0,02 Å	—0,03 Å	от —0,05 до —0,06 Å
Число таких отклонений	6	6	2	3	2

Сумма числа всех случаев (19), здесь больше числа наших линий (16) потому, что некоторые линии суть совпадающие $K\alpha$- и $K\beta$- линии, и для каждой из них было вычислено два d/n.

8. Приведенный выше результат сравнения показывает, что хотя для большинства линий (для 12 из 19) совпадение совершенно удовлетворительно, все же для 7 или по крайней мере для 5 линий расхождение выходит за допустимые пределы. В особенности это относится к последним двум случаям таблицы 12. Легко вычислить, что расхождения в 0,03, 0,05, 0,06 Å для d/n могут получиться в наших условиях лишь как результат отклонений порядка 0,5 *мм* и даже до 1,3 *мм* при измерений расстояний $2e$ между линиями порошкограммы.

9. Заметим, что ошибка измерения этих расстояний циркулем и линейкой не превосходит при троекратном измерении 0,1 *мм*, что наши измерения были сделаны независимо каждым из авторов статьи, что эти независимые измерения не отклонялись более чем на 0,1 *мм*, что затем из них были взяты средние арифметические, что для линий, обнаруживших резкие отклонения наши измерения были затем многократно повторены и затем проделаны также микроскоп-микрометром с точностью отсчета на барабане до 0,001 *мм*.

Заметим далее, что при обработке наших данных мы имели в виду, что на нашей порошкограмме имеются раздвоенные линии (стр. 9)[1] и учитывали это при введении поправок в углы θ. Следует еще указать, что значение d/n для грани 0002 некоторыми авторами получено промежуточное между нашим и Гасселя-Марка, а некоторыми, — Н. Я. Селяковым и Е. А. Гордоном (*26*), — даже почти совершенно тождественное с нашим. Наконец заметим, что кроме

[1] В их присутствии мы убедились после замечания Н. Я. Селякова, за что мы ему весьма признательны.

нескольких порошкограмм, снятых со столбиков, выдавленных из стеклянного капилляра, нами были сняты также порошкограммы со столбиков, полученных погружением смоченной коллодиумом стеклянной нити в порошок графита; эти порошкограммы (без NaCl и с NaCl) были обработаны вышеуказанным способом и дали результаты, почти тождественные с нашими прежними и расходящиеся в общем в тех же линиях с результатами Марка-Гасселя.

10. Мы оставляем вопрос о причинах этих расхождений здесь открытым. Мы предполагаем его осветить в нашей статье, специально посвященной графиту. Здесь же нам важно заметить, что для определения величины параметров структуры графита, чем мы здесь не занимаемся, обнаружившееся расхождение имеет некоторое значение. Для той же задачи, которая поставлена нами себе в этой статье, т. е. для рентгенометрического изучения природы ископаемых углей, значение этих расхождений весьма мало, и ими можно пренебречь, что мы мейчас же поясним.

11. Во-первых, порошкограммы антрацита и шунгита (см. рис. 3c, 3d) обладают весьма расплывчатыми полосами почернения, точность определения максимумов у которых невелика, вероятно не превосходит 0,2 *мм*. Кроме того, как увидим далее, эти полосы почернения следует рассматривать, как слившиеся при расширении линии порошкограммы, со смещенными фиктивными максимумами. Поэтому обнаружившиеся отклонения между некоторыми линиями различных порошкограмм графита 0,4—1,3 *мм* для $2e$, что составляет 0,2—0,7 для e, не являются существенными для качественных и приближенных количественных сравнений с нашей порошкограммой графита порошкограмм углей.

Во-вторых, описанные выше многочисленные и разнообразные промеры, сделанные нами на нашей порошкограмме, на наш взгляд достаточно гарантируют от случайных ошибок цифры таблицы 11, относящиеся к графиту. Если к этому мы добавим, что повидимому причина расхождения (для некоторых линий) между цифрами нашими и Гасселя-Марка лежит в способе введения поправки, и что при пользовании нашей порошкограммой графита, как эталоном для углей, мы применяем не исправленные, а непосредственно измеренные расстояния $2e$, то тогда станет ясно, что описанные выше расхождения в исправленных расстояниях для некоторых линий не могут препятствовать пользованию нашей порошкограммой, как стандартной в этой работе.

VII. Фотометрирование порошкограмм и его ближайшие результаты

Полученные снимки антрацита и шунгита отличаются большой размытостью линий в сравнении с графитом, так что воспроизведение этих дебаеграмм в печати (см. рис. 3c, 3d) не дает ясного о них представления. Воспроизведение снимков поэтому сопровождается у нас приведением здесь схематических дебаеграмм (см. рис. 4). Отчасти по той же причине, главным же обра-

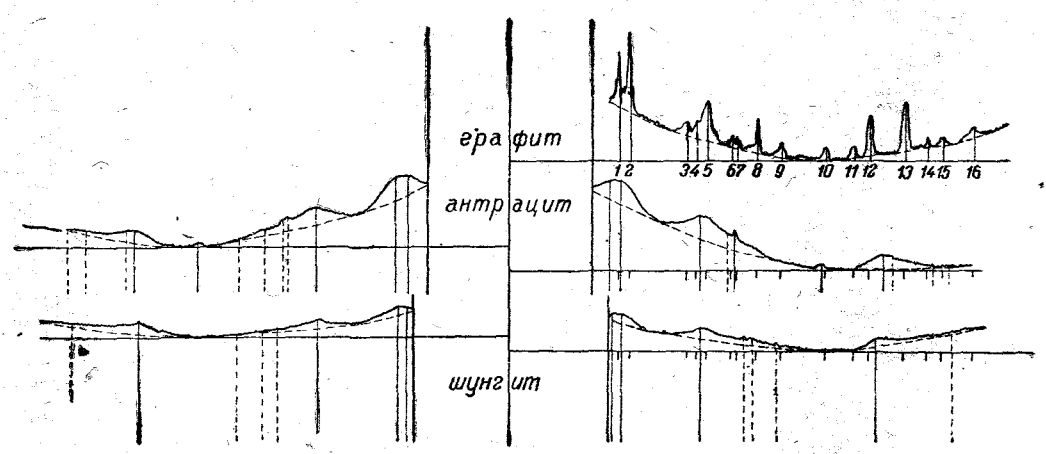


Рис. 5. Фотограммы, снятые с дебаеграмм графита, антрацита и шунгита.
Уменьшены прибл. в 5 раз.

зом для того, чтобы более объективно оценить степень интенсивности отдельных линий и характер их размытости, все три дебаеграммы, обнаружившие линии, были нами профотометрированы с помощью микрофотометра Моля. Полученные этим путем фотограммы легко воспроизводятся в печати (рис. 5).

Для лиц, не знакомых с применением микрофотометров, мы опишем здесь кратко принципы устройства этого прибора и работы с ним.

Схема микрофотометра Моля дана на рис. 6, а на рис. 7a, b, c — он изображен по фотоснимкам. На рис. 6 поставленная на ребро фотографическая пленка, подлежащая фотометрированию, изображена линией F. Сквозь нее пропускается тонкий пучок световых лучей, исходящий из лампы L. Линза B концентрирует свет этой лампы на регулируемой щели Sp. Выделяемый щелью узкий пучок посредством линзы-конденсора K концентрируется на пленке F, а после прохождения через F посредством объектива Ob концентрируется на щели Sp_1 термостолбика tp.

Пленка F посредством непоказанной на рисунке передачи от мотора M автоматически движется в направлении справа налево, как показано стрелкой. При этом под луч LK подходят последовательно разные места пленки более и менее потемневшие. Таким образом на спаи термостолбика tp падает попеременно то тень от линии дебаеграммы, то более яркий луч от промежутков между линиями. Соответственно с этим термостолбик то слабее, то сильнее нагревается и дает ток то слабее, то сильнее.

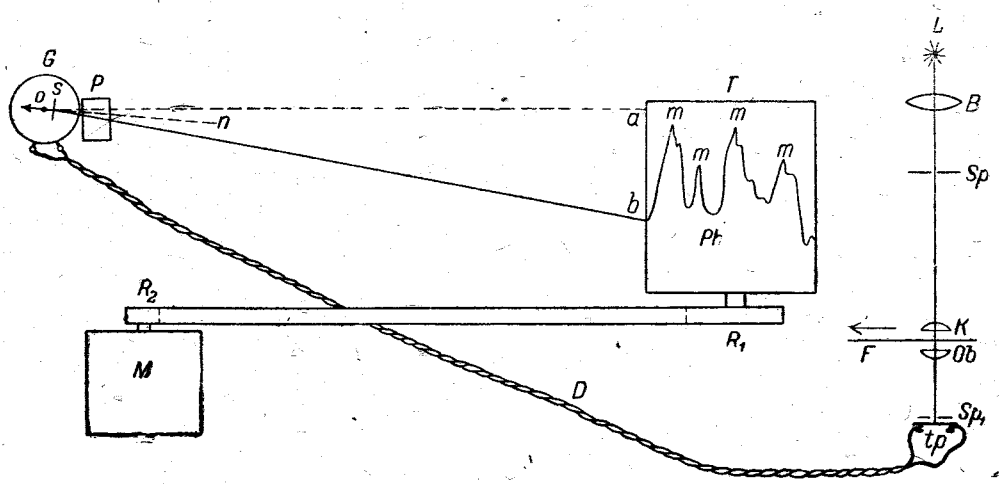


Рис. 6. Схема микрофотометра Моля.

L — лампа, *B* — линза, *Sp* — щель, *K* — конденсор, *F* — рентгенофильма, *Ob* — объектив, Sp_1 — щель, *tp* — термостолбик, *D* — провода, *G* — гальванометр, *o* — ось вращения, *s* — зеркальце, *P* — призма, *sa* — нулевой луч, *sn* — нормаль к зеркальцу, *sb* — отклоненный луч, *T* — барабан, *M* — мотор, R_1R_2 — шкивы, *Ph* — фотобумага на барабане, *m*, *m*... — минимумы отклонения кривой на фотограмме.

Ток этот по проводам D передается зеркальному гальванометру G. Когда термостолбик не освещен (не нагревается), тока в проводах D нет. Стрелка гальванометра, вращающаяся вокруг o, располагается в направлении oa, а его зеркальце s — нормально к этому направлению. Чем сильнее освещается термостолбик, тем сильнее он нагревается, тем сильнее идет ток, тем сильнее отклоняется стрелка гальванометра, достигая например направления on, к которому нормально располагается зеркальце.

Перед гальванометром располагается призма P, а вверху над нею по нормали к рис. 6 — не показанный на рисунке фонарь со щелью. Луч света от этой щели идет вертикально вниз, падает на призму P и ею ломается, направляясь влево на зеркальце s по направлению ao.

Отражаясь от этого зеркальца, луч в зависимости от положения стрелки идет либо по нулевому направлению oa, либо по какому-нибудь косому направлению, например ob, и попадает на фотографическую бумагу Ph, облекающую боковую поверхность цилиндрического барабана T. Этот барабан T посредством шкивов R_1 и R_2, связанных ременной передачей, приводится в медленное вращение (скажем, слева направо) мотором M. Вращение барабана T (посредством непоказанной на рисунке зубчатой передачи с рейкой) связано с поступательным движением рентгенопленки F справа налево, о котором говорилось ранее.

На призму P кладется специальная длиннофокусная линза, фокус которой так подобран, что она дает на фотобумаге Ph резкое изображение щели освещающего фонаря. Это изображение

имеет вид отрезка прямой линии, нормальной к плоскости нашего рис. 6. Барабан же T вместе с фотобумагой Ph заключен в непроницаемую для света коробку со щелью, идущею по образующей цилиндрического барабана, т. е. в плоскости рис. 6. Пересечение этой горизонтальной щели коробки со светлым изображением щели фонаря в виде вертикальной линии дает на фотографической бумаге Ph светлую точку.

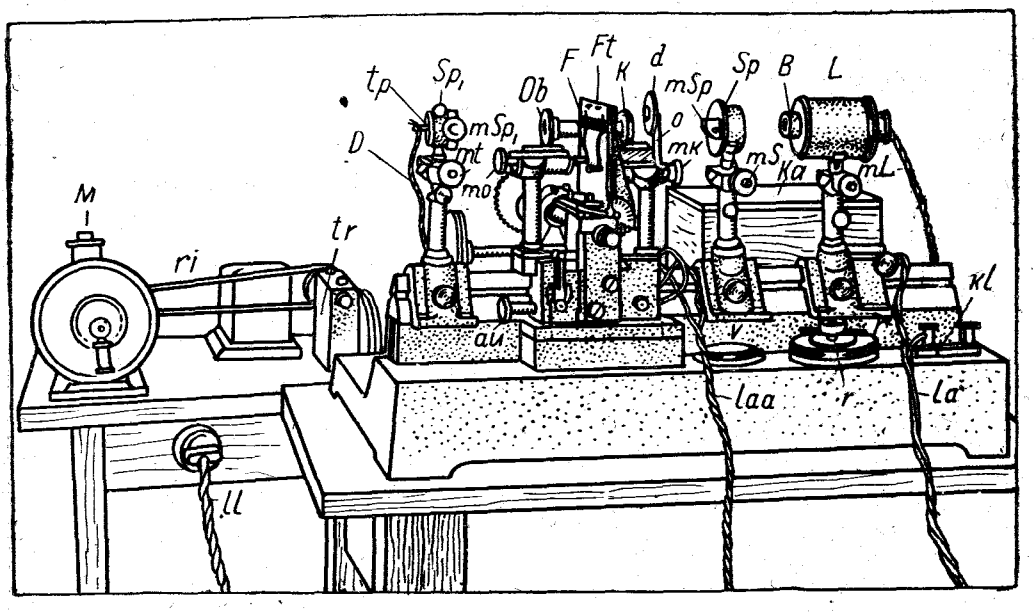


Рис. 7а. Микрофотометр Моля.

Кроме L, B, Sp, K, F, Ob, tp, D, M, поясненных к рис. 6, здесь: Ft — пластинкодержатель, на котором нажимами укрепляется пленка F, d — откидная установочная линза, au — автоматический выключатель движения пленки, v — вольтметр, для измерения напряжения накала лампы L, r — коммутатор реостата для регулировки этого напряжения, la — провод от аккумулятора, laa — провод к механическому выключателю лампы, Ka — ящик с барабаном, ri — ремень к трансмиссии (к передаточным шкивам), tr — коробка с трансмиссией, ll — провод к лампе фонаря, mK — микрометренный винт для перемещения конденсора, mo — микрометренный винт для перемещения объектива, mS — такой же винт для перемещения щели, mt — такой же винт для перемещения термопары, mSp_1 — такой же винт для регулировки щели термопары, mSp — такой же винт для перемещения щели лампы, mL — такой же винт для перемещения лампы, kl — клеммная доска.

Работа с микрофотометром ведется так. Сначала по инструкциям, приложенным к прибору, выверяем положение лампы L, линзы B, щели Sp, конденсора K, объектива Ob, термостолбика tp вместе с его щелью Sp_1, затем устанавливаем нужную передачу R_1R_2 (от чего зависит горизонтальный масштаб будущей фотограммы) и устанавливаем нить o гальванометра G в такое положение, чтобы при отсутствии света на термостолбике tp светлое изображение щели фонаря приходилось на нулевом делении a щели барабана. Открываем затем щель Sp_1. Термостолбик нагревается, зеркальце s поворачивается, отраженный им зайчик из точки a идет в некоторую точку по направлению к b. На фотобумаге Ph получается прямая линия вдоль образующей цилиндра.

Теперь пускаем мотор M. Тогда одновременно начинает двигаться поступательно пленка F и вращаться барабан T. При этом зеркальце s вследствие изменения интенсивности освещения термостолбика tp непрерывно колеблется, и зайчик, от него отраженный, пишет на фотобумаге Ph барабана кривую, вроде показанной на рис. 8. Максимумы m, m, m... этой кривой отвечают максимумам затенения термоэлемента tp, т. е. минимумам отклонения зайчика от нуля a, т. е. моментам прохождения темных линий дебаеграммы под лучом LOb. Само собой разумеется, что кривая интенсивности на Ph показана на рис. 6 лишь условно: она становится видимой лишь после проявления фотобумаги.

На рис. 7а, 7b, 7c показаны некоторые детали устройства микрофотометра Моля.

Снятые с дебаеграмм графита, антрацита и шунгита фотограммы изображены на рис. 5 в уменьшенном прибл. в 5 раз виде.

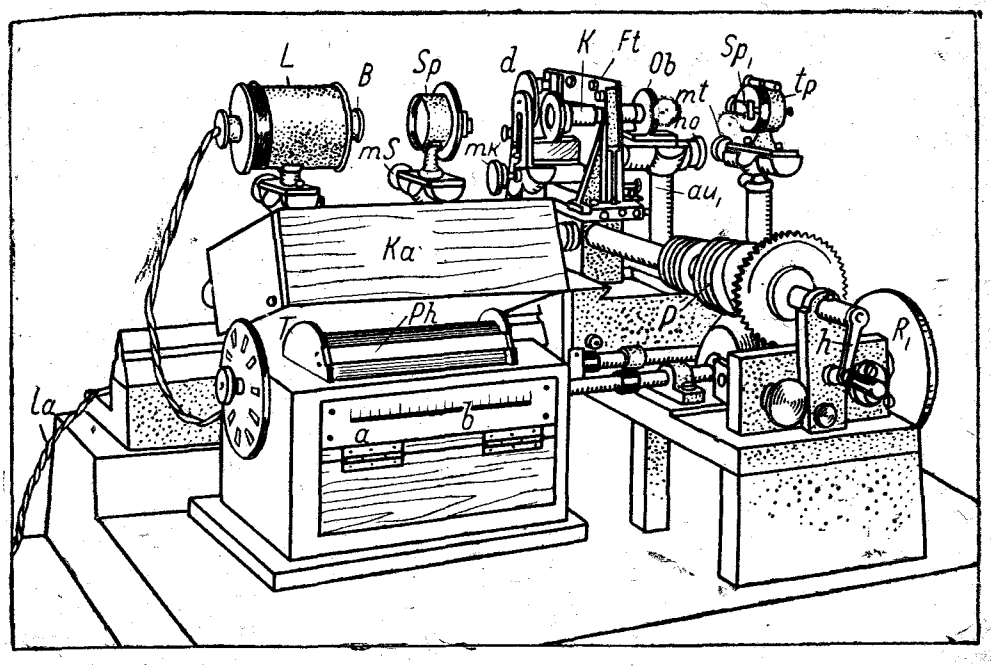


Рис. 7b.

Кроме объясненных выше *L*, *B*, *Sp*, *d*, *K*, *Ft*, *Ob*, Sp_1, *tp*, *Ka*, *T*, *Ph*, *a*, *b*, R_1, *la*, *mk*, *mo*, *mS*, *mt*, здесь еще видны: *ab* — щель со скалой на ящике *Ka*, *p* — червячная передача, *h* — рукоятка для вращения без мотора.

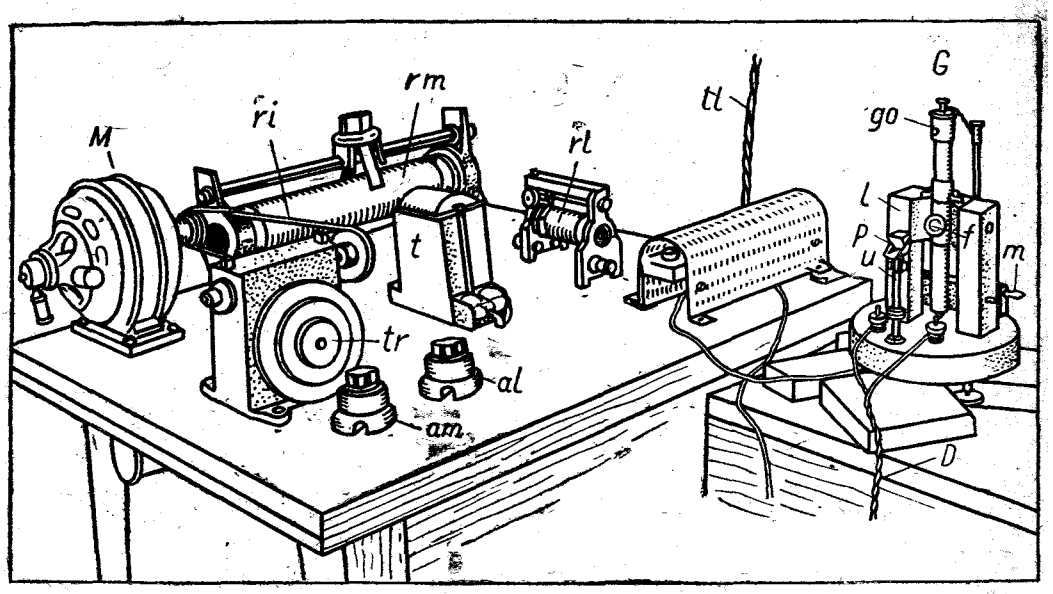


Рис. 7c.

Кроме объясненных в тексте *D*, *M*, *ri*, *tr*, здесь видны еще: *am* — включатель мотора, *al* — включатель лампы фонаря, *rm* — реостат для регулировки скорости мотора, *rl* — реостат для регулировки накала лампы фонаря, *t* — трансформатор, понижающий со 110 V до 5—10 V, *tl* — провод к фонарю, находящемуся вверх по вертикали над призмой *P*, *P* — призма, преломляющая луч от фонаря к зеркальцу гальванометра. На призме лежит длиннофокусная линза, *u* — подставка для призмы, *o* — магнит, *m* — магнитный шунт, *go* — головка нити гальванометра для установки положения зайчика в нулевое деление *a* скалы (рис. 7 b), *f* — окошко гальванометра.

При этом на рис. 5 видно, что для графита была профотометрирована лишь одна половина дебаеграммы, а для антрацита и шунгита — обе половины. Так как ход салазок, несущих фильму, при взятой передаче от мотора M к барабану T хватал лишь на одну половину фильмы, то для получения фотограммы обеих половин дебаеграммы приходилось с каждой такой дебаеграммы делать 2 снимка микрофотометром, складывая их друг с другом по одной или двум каким-либо приметным линиям, лежащим близ середины плёнки и захваченным и тем и другим снимком. Мы поступали при этом так: во избежание слишком резкого освещения термопары мы заклеивали центральное отверстие дебаеграммы белой бумагой, причем на один ее листок наклеивали второй, меньших размеров, так, чтобы прямо обрезанный край его пришелся примерно в центре плёнки. Эта резкая граница между двойным и одинарным листком и служила меткой, по которой складывались затем оба снимка — правый и левый.

Из рис. 5 видно, что дебаеграмма графита дала фотограмму с довольно резкими максимумами. Все 16 линий, расстояния для которых поддавались измерению и которые приведены в таблице 11, выразились максимумами на фотограмме.

Эти линии графита перенесены на абсциссы фотограмм антрацита и шунгита в виде коротких вертикальных черточек.

На фотограммах антрацита и шунгита мы видим по несколько максимумов, часть которых достаточно выражена, а потому несомненна. Их ординаты проведены сплошными линиями. Другая часть максимумов выражена с мало заметными возвышениями на кривой. В них можно сомневаться, и поэтому их ординаты проведены пунктирными линиями.

Сделаем еще несколько замечаний, общих для всех трех фотограмм.

Прежде всего упомянем, что условия фотометрирования были различны для различных дебаеграмм. А именно, изменялась ширина щели Sp_1 термостолбика в целях установления наибольшей разницы между максимумами и минимумами отклонения зайчика a, даваемого зеркальцем s. При этом оказывалось, что ширина щели требовалась различная в зависимости от степени общего завуалирования плёнки и от интенсивности и характера размытости линий.

Обратим далее внимание на то, что на фотограмме графита, если срезать все максимумы, получится кривая минимумов, выпуклая книзу, проведенная на рис. 5 прерывистой линией. Это есть кривая общей вуали плёнки. Она показывает, что вуаль у центра плёнки и у ее концов сильнее, чем в средних частях каждой из двух половин плёнки. Центру плёнки отвечает $\angle\theta = 0°$, концам ее $\angle\theta = 70°$, а тому месту, где имеется минимальный минимум потемнения (близ линии 10) — $\angle\theta = 45°$. Здесь θ есть угол в формуле Брагга-Вульфа:

$$n\lambda = 2d \sin\theta.$$

Подобный же характер кривой минимумов интенсивности виден и у антрацита и у шунгита.

Через минимальный минимум на каждой половине всех трех плёнок проведена горизонтальная линия.

На рис. 5 легко видеть, что эти горизонтальные прямые не совпадают у разных половин одной и той же фотограммы. Заметно также, что обе половины фотограммы одного и того же вещества вообще не являются строго симметричными друг другу. Одна половина плёнки оказывается несколько темнее, нежели другая. Это происходит главным образом вследствие не вполне точной установки камеры по отношению к рентгенолучу и вследствие того, что рентгенолуч не является строго симметричным по отношению к своей оси.

VIII. Рентгенографическое исследование 2-й и 3-й разностей шунгитов

Для исследования были получены образцы из коллекции Н. И. Рябова. Месторождение обеих разностей — Шунга Повенецкого района. Вторая разность взята из северного борта карьера, а третья — из восточной засечки южного штрека.

Переданные нам образцы не являлись чистым шунгитом, а были загрязнены видимыми на глаз примесями. Тонкие белые прожилки мощностью от 0,1 до 0,5 *мм* явно принадлежали кварцу; по ним образцы разламывались, причем на обломках эти прожилки выступали в виде белых тонких корочек на плоских поверхностях шунгита.

Другие примеси не удавалось рассмотреть даже в 20-кратную лупу.

Первые снимки были сделаны с неочищенного материала. Они дали на дебаеграммах многочисленные линии, явно принадлежащие не шунгиту, а механическим примесям. После этого

материал подвергался отбору под лупой и с отобранной (очищенной) порции была сделана вторая пара снимков. Результаты получились в существенном те же, так что отборка не достигла цели очевидно вследствие крайне тесного проникновения механических примесей в вещество шунгита.

Работа производилась методом Дебая-Шеррера при нижеследующих условиях: диаметр столбика вещества = 1 *мм*; *D* камеры = 45,85 *мм*; ионная трубка Хаддинга с Fe-антикатодом работала при силе тока = 20 mA и напряжении 40 kV. Экспозиция продолжалась 10 часов. Полученные дебаеграммы приведены на рис. 3e и 3f.

Как уже было сказано, сразу было ясно, что все линии этих дебаеграмм принадлежат примесям, а не шунгиту. Линии шунгита, судя по ранее сделанному снимку с первой его разности, должны были быть сильно размытыми, здесь же мы имели сравнительно резко очерченные линии (см. рис. 3e, 3f). Чтобы окончательно и вполне объективно это подтвердить, были произведены промеры обеих дебаеграмм. В нижеследующих таблицах 13 и 14 приведены расстояния между симметричными линиями для дебаеграмм шунгита 2-й и 3-й разностей и рядом — для эталонных дебаеграмм: кварца, пирита и шунгита 1-й разности. Там же показана и интенсивность линий, оцененная на глаз. Из линий кварца и пирита приведены лишь наиболее интенсивные; все с интенсивностью 5 и 4, а с интенсивностью 3 лишь те, которые нашли себе соответствие на дебаеграммах, снятых с образцов шунгитов.

Таблица 13

Сравнение дебаеграммы „2-й разности шунгита" с дебаеграммами эталонов

№ линий	Шунгит, 2-я разность		Пирит		Кварц		Шунгит, 1-я разность	
	2e	Интенсивность	2e	Интенсивность	2e	Интенсивность	2e	Интенсивность
—	—	—	—	—	—	—	26,00	5
1	28,55	2,5	—	—	28,50	5	—	—
2	35,00	4	35,00	4	—	—	—	—
3	39,12	4	39,20	4	—	—	—	—
4	43,05	4	43,00	4	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	44,5	4,5
5	50,00	4	50,00	4	—	—	—	—
6	53,13	3,5	53,50	3	53,00	4	—	—
7	59,65	5	59,60	5	—	—	—	—
8	63,45	1,5	—	—	63,75	4	—	—
9	65,50	3	65,55	3	—	—	—	—
10	68,50	4	68,50	4	—	—	—	—
11	72,98	2	—	—	73,06	4	—	—
—	—	—	—	—	—	—	85,5	3,5
12	86,30	3	86,00	3	—	—	—	—
13	89,12	3	89,30	3	89,44	3,5	—	—
14	92,48	3	92,35	3	92,50	3	—	—
15	98,60	3,5	98,95	3,5	—	—	—	—
16	110,00	4	110,35	4,5	—	—	—	—

Из таблиц можно видеть, что все линии дебаеграмм 2-й и 3-й разностей шунгита принадлежат кварцу и пириту, и что ни одной линии, характерной для шунгита, на дебаеграммах исследованных образцов «2-й и 3-й разностей» не появилось. Следовательно с полной уверенностью можно сказать, что 2-я и 3-я разности не содержат кристаллической фазы, присутствие которой было нами установлено для 1-й разности.

IX. Наличие кристаллического углерода (графита) в ископаемых углях

Имея в руках фотограммы (см. рис. 5) мы вернемся к вопросу о соотношении дебаеграмм антрацита и 1-й разности шунгита с дебаеграммой графита. Непосредственный взгляд на рис. 5 убеждает нас в том, что дебаеграмма каждого из первых двух минералов есть модифицированная дебаеграмма графита. Пологие максимумы фотограмм антрацита и шунгита по своему положению и величине вполне отвечают группам острых максимумов фотограммы графита. Получается впечатление, что последняя как бы оплавлена на двух нижних рисунках.

Таблица 14

Сравнение дебаеграммы „3-й разности шунгита" с дебаеграммами эталонов

№№ линий	Шунгит, 3-я разность		Пирит		Кварц		Шунгит, 1-я разность	
	2e	Интенсивность	2e	Интенсивность	2e	Интенсивность	2e	Интенсивность
1	—	—	—	—	—	—	26,5	5
2	28,85	4	—	—	28,50	5	—	—
3	35,10	1	35,00	4	—	—	—	—
4	39,15	1,5	39,20	4	—	—	—	—
5	42,15	2	—	—	41,70	3	—	—
6	43,05	1	43,00	4	—	—	—	—
7	—	—	—	—	—	—	44,5	4,5
8	45,40	2	—	—	45,00	3	—	—
9	48,55	2	—	—	48,50	3	—	—
10	50,10	1	50,00	4	—	—	—	—
11	53,15	3	—	—	53,00	4	—	—
12	58,50	1,5	—	—	58,08	3	—	—
13	60,02	2	59,6	5	—	—	—	—
14	64,15	3	—	—	63,75	4	—	—
15	68,65	1,5	68,5	4	—	—	—	—
16	73,55	3	—	—	73,06	4	—	—
17	82,45	2	—	—	82,00	3	—	—
18	—	—	—	—	—	—	85,5	3,5
19	87,85	2,5	—	—	87,50	3,5	—	—
20	89,87	3	—	—	89,44	3,5	—	—
21	93,00	2	—	—	92,50	3	—	—
22	103,28	3	—	—	103,00	3,5	—	—
23	110,50	2	110,35	4,5	—	—	—	—

Этим наглядно подтверждается вывод, сделанный нами выше из таблицы 11.

Такое соотношение между дебаеграммами этих трех минералов приводит нас к следующим весьма важным выводам:

1. В антраците и шунгите существует кристаллическая фаза, так как на дебаеграммах их получаются явно выраженные линии.

2. Эта кристаллическая фаза является графитом, но находится в антраците и шунгите в весьма дисперсном состоянии, ибо линии их дебаеграмм весьма размыты.

3. Вследствие перекрытия полей потемнения соседних линий вершины пологих максимумов получаются в положениях, промежуточных между слившимися линиями графита.

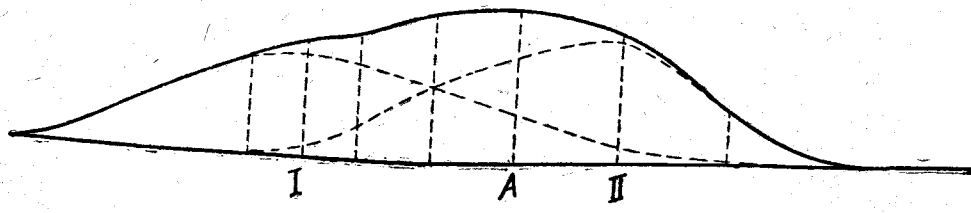


Рис. 8. Образование из двух соседних сильно размытых линий *I* и *II* дебаеграммы одной новой с промежуточным положением максимума в *A*.

Рис. 8 поясняет сказанное. Здесь две пунктирные кривые с максимумами в *I* и *II* изображают две сильно расплывшиеся соседние линии дебаеграммы в том виде, как они должны были бы выявиться на фотограмме. Ординаты каждой из этих двух пунктирных кривых будут пропорциональны интенсивностям почернения пленки на соответствующей абсциссе её.

Мы видим из рисунка, что часть почерневшего поля одной линии перекрывает часть почерневшего поля другой; здесь произойдет интерференция почернений. В результате на реальной фотограмме мы не будем видеть отдельных кривых для линий *I* и *II*, а увидим результирующую сплошную кривую с максимумом в положении *A*, промежуточном между *I* и *II*.

При рассмотрении схемы порошкограмм (см. рис. 4) и при рассмотрении фотограмм (см. рис. 5) с первого взгляда кажется, что это объяснение положения максимумов почернения на негативах (или посветления на позитивах) наложением расплывшихся линий друг на друга не является в нашем случае удовлетворительным. На это обратил внимание проф. Н. Я. Селяков в своем отзыве о нашей работе. Действительно как у антрацита, так и у шунгита ближайший к центру фотограммы (см. рис. 5) максимум кривых для этих минералов, казалось, должен был бы находиться ближе к положению максимума *2* фотограммы графита, ибо он выше максимума *I*. На деле же мы видим обратное. Так же точно наиболее далекий от центра максимум кривых антрацита и шунгита не находится посредине между почти равными максимумами *12* и *13*, а сдвинут ближе к максимуму *12*, т. е. в сторону меньших углов отблеска θ.

Объяснением этому является то, что ближе к центру от каждой слившейся пары максимумов (*1—2* и *12—13*) имеются еще слившиеся с ними небольшие максимумы. В первом случае это будет линия №0, не выразившаяся на нашей фотограмме (см. рис. 5), но ясно видимая на левой части нашей пленки *2а* у самого края (ближайшего к центру) этой левой части порошкограммы.

Во втором случае такую же роль играет максимум *11* (см. рис. 5). Сливаясь соответственно с парами максимумов *1—2* и *12—13*, они смещают результирующие максимумы в сторону центра плёнки или фотограммы.

Кроме того в том же направлении, как правильно указал Н. Я. Селяков, должно влиять уменьшение параметра c, по [001] у тонкодисперсных графитов, которое доходит по некоторым исследованиям до 4% (*27*).

Можно полагать, что применением Mn-фильтра, устраняющего β-лучи Fe, удалось бы сместить некоторые из этих максимумов целиком или почти на места α-линий графита. Мы этого опыта не осуществили.

4. Описанное слияние линий при их расплывании весьма затрудняет определение величины кристаллитов графита принятыми методами. Этот вопрос мы подвергнем особому рассмотрению в следующей главе.

5. На дебаеграммах исследованного нами каменного угля, а также 2-й и 3-й разностей шунгита никаких линий, несмотря на ту же мощность экспозиции (200 mAh), обнаружено не было. Отсюда следует, что эти минералы совершенно некристалличны или по крайней мере имеют несравненно меньше графитовых кристаллитов, чем антрацит и 1-я разность шунгита.

6. Из предыдущего пункта видно, что ископаемые угли имеют разную степень графитизации. Вводя это чрезвычайно важное для познания природы угля понятие, мы в последней главе нашей работы остановимся на его уточнении и на выяснении его значения для химии и геологии ископаемых углей.

7. Из сказанного выше мы видим, что в результате наших исследований мы не можем согласиться с выводами Махадевана (см. выше гл. III, пункт X) об отсутствии кристаллического углерода (графита) в ископаемых углях.

8. В свете наших исследований мы можем высказать и некоторые суждения о работе С. Конобеевского о шунгите (см. выше гл. III, пункт XII). Во-первых, для нас ясно, что этот исследователь получал порошкограммы (дебаеграммы) не чистого шунгита, а загрязненного примесями других минералов. Во-вторых, как уже мы говорили, совершенно фантастично предположение автора, что эти примеси в значительной мере состоят из металлического железа. Природа этих примесей наверно гораздо менее сверхестественна, она осталась просто в его исследовании не выясненной.

Теперь займемся вопросом о величине кристаллитов графита в исследованных нами антраците и 1-й разности шунгита.

X. Приближенное определение величины кристаллитов в антраците и шунгите

В этой главе мы дадим лишь чисто ориентировочное определение размеров кристаллитов графита в исследованных образцах антрацита и шунгита.

Это определение мы сделали двумя способами:

1) по формуле Шеррера (*28*), наиболее простой по виду и по способу ее приложения, но не вполне строгой в нашем случае,

2) по более точной формуле М. Лауэ (*29*).

Основанных на последней методов Брилля и Пельтцера (*30*, *31*, *32*) мы здесь не применяем.

Заметим, что в 1923—1926 гг. Н. Я. Селяков (*33*) дал вывод формулы, весьма близкой к формуле Шеррера: расширение линии $2h$, зависящее от величины зерен.

По Селякову:

$$2h = \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cdot 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \frac{\lambda}{D\cos\theta};$$

по Шерреру:

$$2h = 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \frac{\lambda}{D\cos\theta}.$$

Первая формула дает величины немного меньшие, чем вторая: коэффициент $\sqrt{\frac{3}{\pi}} = 0{,}98$.

Вывод Н. Я. Селякова интересен тем, что он допускает вычисления для разных сингоний. Однако в этом направлении метод Селякова нуждается в дальнейшей проработке, что было бы очень полезно сделать, но что выходит за рамки этой статьи.

А. Вычисления по формуле Шеррера

Что касается формулы Шеррера, то она выведена в следующих предположениях (*34*, стр. 57—58):

1) решетка исследуемого вещества — кубическая,
2) частицы ориентированы беспорядочно,
3) абсорбцией рентгенолучей в столбике порошка можно пренебречь,
4) частицы подобны по форме и равны по размерам,
5) решетка не нарушена,
6) лучи пучка параллельны.

В нашем случае:

2-е, 4-е и 5-е условия, т. е. беспорядочная ориентировка, одинаковость частиц и ненарушенность решетки, можно считать приблизительно выполненными.

3-е и 6-е условия (прозрачность вещества и параллельность лучей) не выполнены строго, но они действуют в обратные стороны: абсорбция суживает линии дебаеграммы, расходимость пучка лучей их расширяет. Можно считать, что по крайней мере частично эти причины друг друга нейтрализуют.

1-е условие у нас не соблюдено: сингония графита гексагирная. Это обстоятельство делает, строго говоря, формулу Шеррера неприменимой в нашем случае.

Однако можно полагать, что порядок размеров кристаллитов она все же, хотя и грубо, может нам дать, а потому представляется не лишним сделать подсчеты по этой формуле.

Формула Шеррера (*28*), приводимая во всех достаточно полных руководствах по рентгенометрии кристаллов, имеет следующий вид:

$$B = 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \frac{\lambda}{l} \cdot \frac{1}{\cos\theta} + b \qquad (I)$$

Здесь:

B — ширина (в угловой мере) какой-либо избранной линии на дебаеграмме, измеренная по средней прямой плёнки между теми двумя точками данной линии, в которых интенсивность ее равна $^1/_2$ максимальной интенсивности,
λ — длина волны примененных рентгенолучей в ангстремах,
θ — угол отблеска, отвечающий избранной линии на дебаеграмме,
l — искомый поперечный размер кристаллитов,
b — некоторая постоянная для данной дебаеграммы величина.

Физический смысл величины b легко получить, если принять l весьма большим по сравнению с λ. Тогда предыдущая формула обращается в

$$B' = b.$$

Отсюда видно, что b есть ширина линии (в угловой мере) в предположении, что размеры зерен (кристаллитов) исследуемого вещества достаточно велики, настолько, что первый член в правой части формулы (I), зависящий от расширения линий вследствие уменьшения размеров кристаллитов, весьма мал по сравнению с величиной b.

При строго параллельных лучах и при полной прозрачности исследуемого вещества величина b равна толщине столбика исследуемого вещества, выраженной в угловой мере соответственно радиусу R камеры. Однако ввиду того, что параллельность рентгенолучей при обычных рентгенотрубках и камерах почти всегда отсутствует, это значение величины b никогда или почти никогда не осуществляется и b приходится определять эмпирически для каждого отдельного снимка. При этом обычно принимают (и мы будем это делать также), что для одного и того же снимка величина b в формуле сохраняет одну и ту же величину независимо от того, какой дужкой плёнки мы пользуемся для определения l, но что для разных снимков b будет иметь различную величину.

Постоянство величины b для одного и того же снимка кубического кристалла доказывается графиком Шеррера, полученным им при определении им размеров частиц коллоидального золота по этому методу.

Для кристаллов не кубических и не развитых равномерно по всем направлениям (т. е. пластинчатых или шестоватых) b повидимому не будет постоянна даже для разных линий одного и того же снимка.

Имея в виду, что как раз такой случай мы имеем для графита (пластинчатые кристаллы), и что в этом кроется еще одна неточность приложения формулы Шеррера к антрациту и шунгиту, мы все же воспользуемся ею, зная что полученные нами результаты будут очень грубыми, чисто ориентировочными.

Для того, чтобы перейти от угловой меры величин B и b к линейной (в *мм*), мы введем обозначения B_0 и b_0:

$$B_0 = BR; \quad b_0 = bR \tag{II}$$

Здесь:

B_0 — ширина в *мм* избранной линии на плёнке между точками, где эта линия имеет половинную интенсивность по сравнению с максимальной,

b_0 — длина в *мм* дуги с радиусом R и с угловой мерой b,

R — радиус камеры.

Теперь формула (I) примет такой вид:

$$\frac{B_0 - b_0}{R} = 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \frac{\lambda}{l} \cdot \frac{1}{\cos\theta}.$$

Отсюда:

$$l = \frac{2R \cdot \sqrt{\ln 2} \cdot \lambda}{(B_0 - b_0)\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{\cos\theta} \tag{III}$$

В этой формуле l есть искомый размер кристаллитов, $2R$ (диаметр камеры), λ (длина волны) и θ (угол отблеска для избранной линии), — нам известны. Если мы сумеем определить B_0 и b_0, то l легко вычислим по формуле (III). Определить B_0 на плёнке трудно, так как определить на глаз те точки избранной дебаевской линии, в которых интенсивность ее падает до $^1/_2$ максимальной, — очень трудно. Но это легко сделать по фотограмме (см. рис. 5).

Если мы изберем один из подъемов кривой такой фотограммы и из наивысшей точки M этого подъема (рис. 9) опустим перпендикуляр MN на нулевую линию фотограммы, и если затем из средины этого перпендикуляра P проведем прямую параллельно нулевой линии, то отрезок этой прямой между ветвями кривой интенсивности и даст нам ширину соответственной линии дебаеграммы, но только ширину на фотограмме, а не на плёнке. Чтобы перейти к необходимой нам для формулы (III) ширине B_0 той же линии на плёнке, надо знать переходный множитель k от длины фотограммы к длине плёнки, который легко определить простым промером какого-нибудь расстояния между двумя какими-либо линиями как на дебаеграмме (q) так и на фотограмме (Q). (Лучше повторить это измерение для нескольких пар линий, и взяв для каждой $k = \frac{Q}{q}$, получить из них среднее арифметическое для k.) У нас оказалось $k = 6{,}75$.

Зная k, мы легко от ширины B_0' и b_0' на фотограмме перейдем к ширине B_0 и b_0 на дебаеграмме:

$$\left.\begin{aligned} B_0 &= \frac{B_0'}{k} \\ \text{и} \qquad b_0 &= \frac{b_0'}{k} \end{aligned}\right\} \tag{IIa}$$

После этого формула (III) для определения l примет такой вид:

$$l = \frac{2R \cdot \sqrt{\ln 2} \cdot \lambda}{\frac{\sqrt{\pi} \cdot (B_0' - b_0')}{k}} \cdot \frac{1}{\cos\theta} \qquad \text{(IV)}$$

Здесь B_0' мы определяем миллиметровой линейкой непосредственно на фотограмме (см. рис. 5), но способ определения b_0' остается пока не выясненным, ибо, как сказано выше, принимать b_0' равным просто толщине столбика порошка вследствие расходимости пучка лучей и других причин нельзя.

Для определения b_0' мы должны вернуться к формуле (I), заменив лишь в ней B и b их выражениями через B_0' и b_0'. После такой замены получим:

$$B_0' = 2Rk\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \frac{\lambda}{l} \cdot \frac{1}{\cos\theta} + b_0'. \qquad \text{(V)}$$

Для разных линий одной и той же дебаеграммы в этой формуле меняется B_0' (ширина линий на фотограмме до половины ее интенсивности) и угол θ. Все остальные величины, сюда входя-

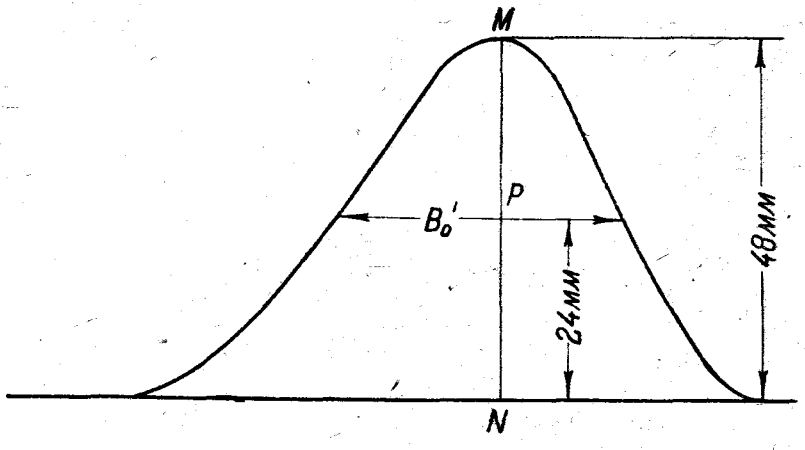


Рис. 9. Определение B_0' на фотограмме.

щие, постоянны. (Строго говоря, меняется и l у пластинчатых и шестоватых кристаллов, — и в этом неточность метода.) Если за переменные здесь принять B_0' $(= y)$ и $\frac{1}{\cos\theta}$ $(= x)$, то формула (V) получит вид

$$y = mx + n,$$

т. е. вид уравнения прямой. Поэтому, если по оси абсцисс мы отложим величины $\frac{1}{\cos\theta}$ для различных линий данной дебаеграммы, а по оси ординат — соответственную ширину B_0' на фотограмме каждой такой линии, то полученные этим построением точки, отвечающие отдельным линиям дебаеграммы, расположатся приблизительно на одной прямой. Отрезок, отсекаемый этой прямой на оси ординат, и будет равен свободному члену уравнения (V), т. е. b_0'.

Теперь принцип и некоторые детали применения формулы (V) выяснены. Но нам необходимо сейчас остановиться еще на двух осложнениях, которые имеются в нашем случае, и которые вообще часто могут встречаться в практике пользования этой формулой.

Во-первых, действительные подъемы на кривых фотограмм (см. рис. 5) существенно отличаются от рис. 9 тем, что на рис. 5 большинство подъемов резко асимметричны вследствие наличия неравномерной общей вуали, нарастающей в каждой половине плёнки от средины этой половины к ее концам, о чем уже говорилось в гл. VII.

Поэтому первое, что необходимо сделать до измерения ширины по фотограммам (см. рис. 5) — это из ординат кривой интенсивностей вычесть ординаты кривой общей вуали (пунктирная кривая на каждой из трех фотограмм рис. 5).

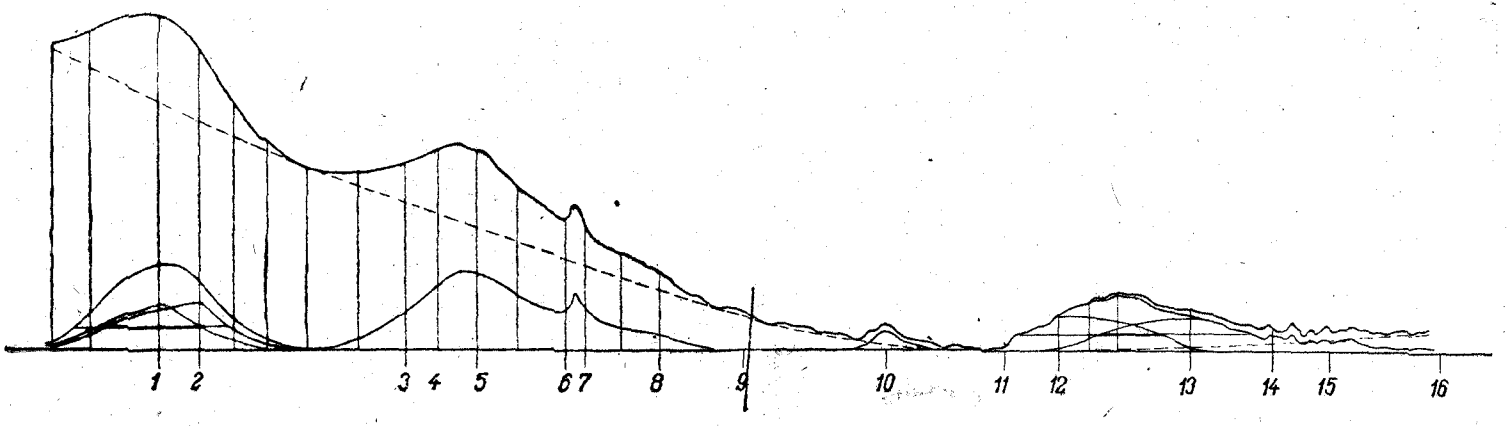


Рис. 10. Предварительная графическая обработка фотограммы антрацита для нахождения ширины B_0' линий между половинными их интенсивностями.

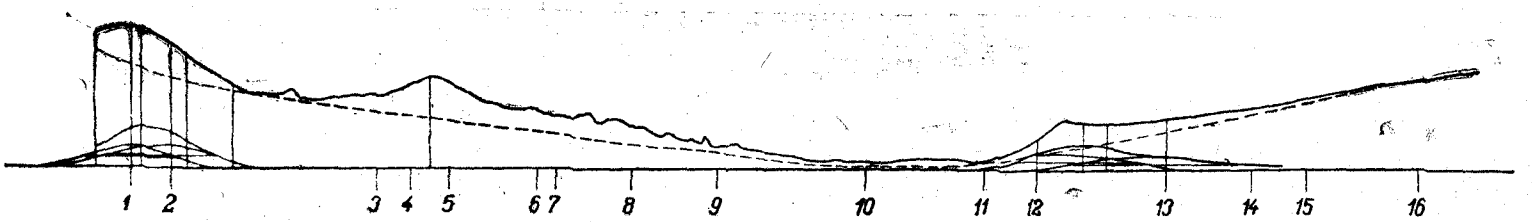


Рис. 11. Предварительная графическая обработка фотограммы шунгита для нахождения ширины B_0' линий между половинными их интенсивностями.

Эта операция представлена на рис. 10 и 11. Самая верхняя кривая каждой из этих фигур представляет копию соответственных кривых рис. 5, лишь в ином масштабе.

Вторая (считая сверху) сплошная кривая рис. 10 и 11 получена из первой (самой верхней) путем вычитания из ординат первой ординат кривой вуалирования, т. е. пунктирной кривой рис. 10 и 11. Подобный прием применен например У. Гоффманном и Д. Вильмом (*35*) при определении по формуле Лауэ величины кристаллитов графита и различных искусственных углей и сажи.

Второе осложнение в нашем случае состоит в том, что мы не фильтровали лучи Fe-антикатода, и на наших фильмах дали отпечатки, как лучи Fe$K\alpha$, так и лучи Fe$K\beta$. А так как линии дебаеграмм антрацита и шунгита весьма расплывчаты, то соседние линии $K\alpha$ и $K\beta$ на них посливались. Для точных определений было бы необходимо сделать новые снимки с Mn-фильтром.

Однако, не стремясь к особой точности, мы применили требующий гораздо меньшей затраты времени приближенный метод, — метод разделения слившихся линий.

Исходя из представления о том, что подъемы кривой интенсивности как антрацита, так и шунгита являются слившимися подъемами, отвечающими нескольким линиям графита, и зная положения максимума каждой из слившихся линий, — можно один подъем кривой приблизительно разложить на два или три составляющих его подъема.

У кривой антрацита (см. рис. 10) такому разложению подверглись два подъема. Самый левый разложен на 2 составляющих подъема с максимумами на местах линий 1 и 2 графита (см. рис. 5). Средний большой подъем (см. рис. 10) следовало бы разложить на 3 или даже на 5 составляющих соответственно линиям 3, 4, 5 и 6, 7 графита (см. рис. 5). Такое разложение было бы слишком не однозначно, и мы его не делали. Наконец правый подъем (см. рис. 10) разложен на 2 составляющих соответственно линиям 12 и 13 графита (см. рис. 5).

Подобным же образом на фотограмме шунгита (см. рис. 11) разложены 2 подъема, каждый на 2 составляющих соответственно линиям 1, 2, и 12, 13 графита (см. рис. 5).

При этом разложении должны быть соблюдены следующие три условия: 1) суммы ординат слагающих кривых должны всегда равняться ординате результирующей кривой; 2) максимумы слагающих кривых должны приходиться на местах максимумов кривой графита; 3) соотношение между величинами слагающих максимумов и ход слагающих кривых должны отвечать соотношениям и ходу соответственных кривых графита.

Нетрудно убедиться в том, что эти три условия хотя и не определяют вполне однозначно разложения данного результирующего подъема на две составляющих, но оставляют в общем лишь небольшой простор для колебаний. Поэтому в случаях, не требующих особой точности, допустимо пользоваться этим приемом.

Когда разложение результирующих подъемов на составляющие проделано, тогда на половине высоты каждого составляющего подъема мы проводим горизонтальную прямую и, измеряя ее длину, отсекаемую кривой, получаем в миллиметрах величину B'_0 формул (IV) и (V).

Теперь необходимо еще для каждой из взятых линий знать истинный угол отблеска θ.

В главе V в таблице 11 для каждой из линий были приведены лишь расстояния $2e$ между каждой парой линий. Ни непосредственно из них вычисленных, ни тем более исправленных значений углов θ мы в этой работе до сих пор не приводили. Однако, как было упомянуто в гл. VI, эти углы были нами вычислены, и в них была внесена поправка методом снимка смеси с NaCl. Там же указывалось, что все линии нашей плёнки были индицированы. Все эти данные будут нами опубликованы в подготовляемой к печати работе о графите.

Именно из подготовленных там таблиц мы берем символы и исправленные углы отблеска θ каждой из интересующих нас линий плёнки и помещаем их в следующую далее таблицу 15.

При этом линию 1 мы выпускаем, так как она образована не Fe$K\alpha$-, а Fe$K\beta$-лучами, а все наши рассуждения и весь метод графического определения b'_0 справедлив лишь при одной и той же λ для всех линий.

Таким образом для 3 линий как антрацита, так и шунгита мы имеем величины B'_0 и $\frac{1}{\cos\theta}$, входящие в формулу (V). Они приведены в таблице 15.

По трем парам значений $\frac{1}{\cos\theta}$ и B'_0 мы можем построить для наших плёнок того и другого минерала в отдельности прямые, выражаемые уравнением (V), написанным в таком виде:

$$B'_0 = m\left(\frac{1}{\cos\theta}\right) + b'_0.$$

Таблица 15

Значения B_0' (из рис. 9 и 10) и $\frac{1}{\cos\theta}$ для построения рис. 12, чтобы определить b_0'

№№ линий	Символ при установке Гасселя-Марка	θ исправленный	$\frac{1}{\cos\theta}$ исправленный	B_0'	
				Антрацит	Шунгит
2	002	16°53′	1,045	26,5	23
12	310=020	51°47′	1,616	33	28
13	312=022	56°53′	1,833	33	32

Для этого на рис. 12 мы строим 3 точки, отвечающие линиям антрацита, и 3 крестика, отвечающие линиям шунгита, откладывая для каждой линии значения $\frac{1}{\cos\theta}$ из таблицы 15 по абсциссам, а значения B_0' из той же таблицы по ординатам. Тогда получаем точки (или крестики) 2,

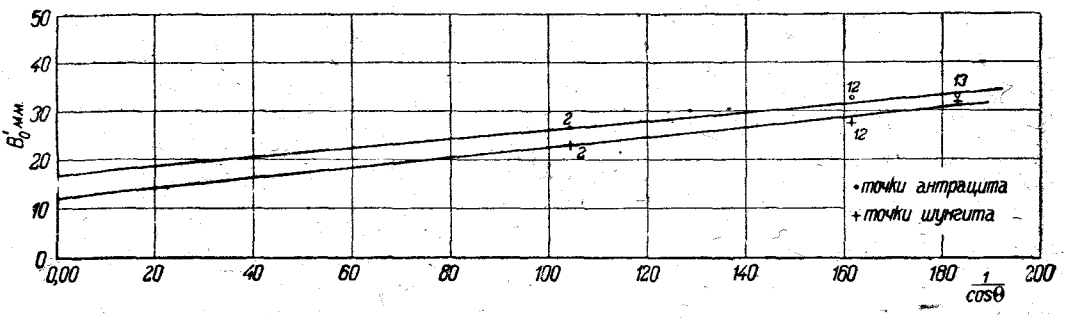


Рис. 12. Определение величины b_0', входящей в формулу

$$B_0' = 2Rk\sqrt{\frac{\ln\cdot 2}{\pi}}\frac{\lambda}{l}\cdot\frac{1}{\cos\theta}+b_0'$$

для нахождения размера l в кристаллитах графита в антраците и шунгите,

· Точки антрацита
+ Точки шунгита

12, 13 как для антрацита, так и для шунгита. Строя по каждой тройке точек прямую, определяем отрезок, отсекаемый ею на оси ординат. Этот отрезок и дает нам b_0' для каждой из двух плёнок.

Из рис. 12 получаем:

для антрацита b_0' . . . . 17 *мм*
„ **шунгита** b_0' . . . . . 12 *мм*

Теперь для вычисления среднего размера кристаллитов надо воспользоваться формулой (IV), выводимой из (V) (или обратно).

Повторим ее:

$$l=\frac{k\cdot 2R\sqrt{\ln 2}\cdot\lambda}{\sqrt{\pi}\cdot(B_0'-b_0')}\cdot\frac{1}{\cos\theta}\cdot \qquad \text{(IV, повторение)}$$

Для вычисления l можно было бы подставить сюда значения $\frac{1}{\cos\theta}$ и $(B_0'-b_0')$ для любой линии плёнки 2, 12 или 13. Но проще поступить так: беря для простоты вычислений $\frac{1}{\cos\theta}=1{,}00$, находим из графика рис. 12 для антрацита и шунгита соответственные значения B_0'; вычитая b_0', получаем $(B_0'-b_0')$. Подставляя в формулу (IV) найденные величины, а также $2R_{\text{антр.}}=45{,}70$ *мм*, $2R_{\text{шунг.}}=46{,}13$ *мм*, $\ln 2=0{,}69315$, $\lambda_{FeKa}=1{,}934$ Å, $k=6{,}75$ (стр. 33),—мы вычисляем l. Результаты этих действий сведены в таблице. 16.

Таблица 16

Ход вычисления размеров кристаллитов по формуле (IV) (метод Шеррера)

	b_0' (из рис. 11)	$\frac{1}{\cos\theta}$ (задаем)	B_0' (из рис. 11)	$B_0'-b_0'$	l
Антрацит	17 *мм*	1	26 *мм*	9 *мм*	25,9 Å
Шунгит	12 *мм*	1	22,5 *мм*	10,5 *мм*	22,4 Å

Итак, средний поперечный размер кристаллитов графита для антрацита мы получили этим методом $l_a = 26$ Å, для шунгита же $l_ш. = 22{,}5$ Å.

Переходим ко второму методу.

Б. Вычисления по формуле Лауэ

Метод вычисления поперечных размеров кристаллитов, разработанный М. Лауэ (*29*), сводится в практической своей части к двум формулам:

$$B_{h_1h_2h_3} = \frac{\pi \frac{\omega}{\eta_{h_1h_2h_3}} \left(\frac{r}{R}\right)^2 \cos^3\theta}{\sqrt{1 + \left(\frac{\omega r}{\eta_{h_1h_2h_3} R} \cos^2\theta\right)^2} - 1}. \qquad \text{(VI)}$$

(*29*, стр. 139 с дополнением на стр. 141, т. е. после умножения формулы (46) Лауэ на $\frac{2}{\cos\theta}$)

$$\eta_{h_1h_2h_3} = \frac{\lambda}{4\pi} \sqrt{\sum \left(\frac{b_i G}{m_i}\right)^2}. \qquad \text{(VII)}$$

Вывод этих формул сложен. Его было бы желательно повторить в более ясной форме, чем это сделано автором. В этой статье мы не будем на это отвлекаться, но поясним несколько лишь ход вычислений нами применявшийся.

Пара формул (VI) и (VII) для каждой линии дебаеграммы имеет особое значение, на что указывают индексы h_1, h_2, h_3, особые для каждой грани данного кристалла.

Первая из этих формул [формула (VI)] связывает полуинтенсивную ширину B (в угловой мере) данной линии дебаеграммы с некоторой функцией $\eta_{h_1h_2h_3}$ от размеров кристаллитов.

Вид этой функции $\eta_{h_1h_2h_3}$ выражается формулой (VII).

Займемся сначала формулой (VI). Из нее мы легко находим, опуская для краткости письма индексы $h_1h_2h_3$:

$$B\sqrt{1 + \left(\frac{\omega r}{\eta R} \cos^2\theta\right)^2} - B = \pi \frac{\omega}{\eta} \left(\frac{r}{R}\right)^2 \cos^3\theta.$$

Далее производим следующие преобразования:

$$B^2 + B^2\left(\frac{\omega r}{\eta R} \cos^2\theta\right)^2 = B^2 + 2B\pi \frac{\omega}{\eta} \left(\frac{r}{R}\right)^2 \cos^3\theta + \pi^2 \left(\frac{\omega}{\eta}\right)^2 \left(\frac{r}{R}\right)^4 \cos^6\theta.$$

Сокращаем B^2 и переносим все члены влево:

$$B^2 \left(\frac{\omega r}{\eta R} \cos^2\theta\right)^2 - 2B\pi \frac{\omega}{\eta} \left(\frac{r}{R}\right)^2 \cos^3\theta - \pi^2 \left(\frac{\omega}{\eta}\right)^2 \left(\frac{r}{R}\right)^4 \cos^6\theta = 0.$$

Сокращаем на $\frac{\omega}{\eta}\left(\frac{r}{R}\right)^2 \cos^3\theta$:

$$B^2 \frac{\omega}{\eta} \cos\theta - 2B\pi - \pi^2 \frac{\omega}{\eta} \left(\frac{r}{R}\right)^2 \cos^3\theta = 0;$$

$$2\pi B\eta = B^2\omega \cos\theta - \pi^2\omega \left(\frac{r}{R}\right)^2 \cos^3\theta;$$

$$\eta = \frac{\omega}{2\pi}\left[B\cos\theta - \frac{1}{B}\left(\frac{\pi r}{R}\right)^2 \cos^3\theta\right].$$

По М. Лауэ (*29*, стр. 127 или 141) $\omega = \frac{1}{1{,}8}$, откуда окончательно:

$$\eta = 0{,}0884\left[B\cos\theta - \frac{1}{B}\left(\frac{\pi r}{R}\right)^2\cos^3\theta\right]. \qquad \text{(VIII)}$$

Именно в этом виде пользуются первой частью формулы Лауэ например Р. Брилль (*30*, стр. 391, формула 11), и У. Гоффманн — Д. Вильм (*35*, стр. 402).

[Укажем, между прочим, что в книге А. К. Трапезникова (*36*, стр. 152), в коэффициент этой формулы вкралась опечатка; вместо $^1/_{3,6} = 0{,}0884$ напечатано ошибочно $^1/_3$.]

Теперь переходим к формуле (VII).

$$\eta = \frac{\lambda}{4\pi}\sqrt{\sum\left(\frac{\mathbf{b}_i\mathbf{G}}{m_i}\right)^2}. \qquad \text{(VII, повторение)}$$

Здесь $i = 1, 2, 3$.

$\mathbf{b}_i = \mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ — суть три примитивных координатных вектора обратной решетки. Они имеют такой вид:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3]}{(\mathbf{a}_1\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3)}; \qquad \text{(IX)}$$

Здесь в числителе имеем векториальное произведение (*37*, стр. 39) двух примитивных координатных векторов главной решетки, а в знаменателе — векториально-скаляр ное произведение (*37*, стр. 51) трех тех же векторов.

При этом

$$\mathbf{b}_1 \perp \text{пл. } \mathbf{a}_2\mathbf{a}_3; \quad \mathbf{b}_2 \perp \text{пл. } \mathbf{a}_1\mathbf{a}_3; \quad \mathbf{b}_3 \perp \text{пл. } \mathbf{a}_1\mathbf{a}_2.$$

По правилам векториального исчисления формула (IX) раскрывается так:

$$b_1 = \frac{a_2a_3\sin\beta}{(a_1[a_2a_3])} = \frac{a_2a_3\sin\beta}{a_2a_3\sin\beta \times a_1 \times \cos\widehat{\mathbf{a}_1\mathbf{b}_1}}. \qquad \text{(X)}$$

Здесь: b_1 — длина вектора $\mathbf{b}_1$,

a_1, a_2, a_3 — длины примитивных координатных векторов главной решетки, т. е. длины примитивных трансляций вдоль координатных осей главной решетки (*1*, стр. 343),

β — угол между $\mathbf{a}_2$ и $\mathbf{a}_3$,

$\widehat{a_1b_1}$ — угол между $\mathbf{a}_1$ и нормалью к плоскости $\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3$.

Таким образом в числителе формулы (X) площадь примитивного параллелограмма той координатной плоской сетки главной решетки, к которой вектор $\mathbf{b}_1$ нормален, а в знаменателе — объем элементарного параллелепипеда, построенного на векторах $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$.

Из формулы (X) получаем:

$$b_1 = \frac{1}{a_1\cos\widehat{\mathbf{a}_1\mathbf{b}_1}} \qquad \text{(XI)}$$

Откуда видно, что длина b_1 примитивного координатного вектора полярной решетки ($\mathbf{b}_1$) есть величина, обратная проекции $\mathbf{a}_1$ на направление $\mathbf{b}_1$, т. е. расстоянию между теми гранями элементарного параллелепипеда $\mathbf{a}_1\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3$, которые параллельны осям его $\mathbf{a}_2$ и $\mathbf{a}_3$, противолежащим векторам $\mathbf{a}_1$ и $\mathbf{b}_1$.

Возвратимся к формуле (VII), продолжая пояснение буквенных обозначений, в нее входящих.

m_1, m_2, m_3 — суть коэффициенты, показывающие, во сколько раз определяемый кристаллит больше элементарного параллелепипеда $\mathbf{a}_1\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3$ соответственно по каждой из осей. Таким образом кристаллит имеет размеры: m_1a_1, m_2a_2, m_3a_3. Далее:

$$\mathbf{G} = \frac{\sum h_i\mathbf{b}_i}{\left|\sum h_i\mathbf{b}_i\right|}. \qquad \text{(XII)}$$

Здесь в числителе $\mathbf{b}_i$ имеет уже объясненное значение, а h_i — индексы отражающей грани кристаллита. Таким образом в числителе стоит вектор, равный геометрической сумме $h_1\mathbf{b}_1 + h_2\mathbf{b}_2 + h_3\mathbf{b}_3$, а в знаменателе скаляр, равный абсолютной величине длины этого вектора.

Пусть (см. фиг. 13):

$$h_1\mathbf{b}_1 + h_2\mathbf{b}_2 + h_3\mathbf{b}_3 = \mathbf{N}. \qquad \text{(XIII)}$$

Вектор N, как геометрическая сумма векторов $h_1\mathbf{b}_1$, $h_2\mathbf{b}_2$, $h_3\mathbf{b}_3$, по свойствам обратной решетки нормален к плоской сетке $h_1h_2h_3$, и длина его обратна площади элементарного параллелограмма этой сетки.

Нетрудно понять, что в формуле (XII) $\mathbf{G}$ есть так называемый «единичный вектор» (*37*, стр. 11) в том же направлении $\mathbf{N}$, потому что $\mathbf{G}$ есть вектор $\mathbf{N}$, деленный на свою длину.

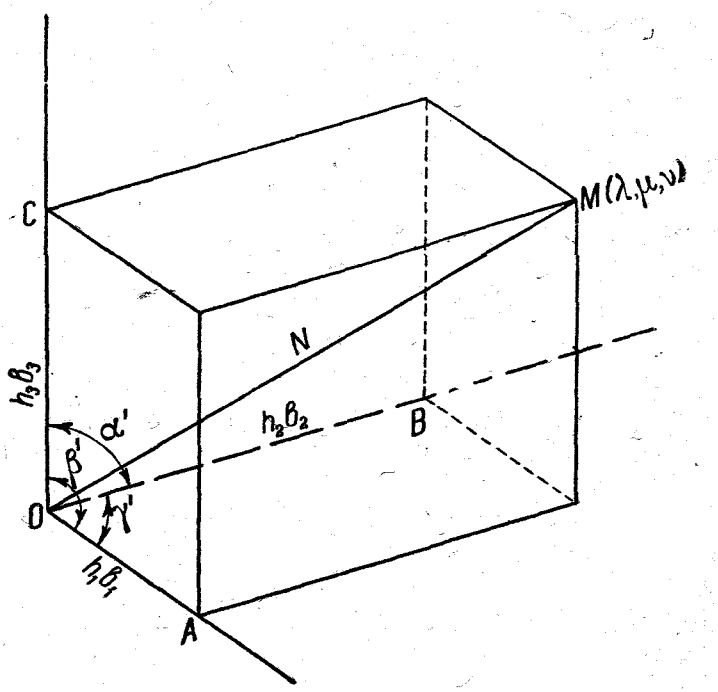


Рис. 13. Связь между вектором N, нормальным к грани $h_1h_2h_3$ и составляющими векторами h_1b_1, h_2b_2, h_3b_3 обратной решетки.

Теперь формула (VII) напишется так:

$$\eta = \frac{\lambda}{4\pi}\sqrt{\frac{(\mathbf{b}_1\mathbf{G})^2}{m_1^2} + \frac{(\mathbf{b}_2\mathbf{G})^2}{m_2^2} + \frac{(\mathbf{b}_3\mathbf{G})^2}{m_3^2}}. \qquad \text{(XIV)}$$

Здесь в числителях скалярные произведения (*37*, стр. 31) векторов $\mathbf{b}_i$ и $\mathbf{G}$.

Если углы вектора $\mathbf{N}$ (или, что то же, $\mathbf{G}$, ибо направление у них одно и то же) с координатными осями (рис. 13) мы обозначим λ, μ, ν, то скалярное произведение $(\mathbf{b}_1\mathbf{G})$ по правилам векториального исчисления (*37*, стр. 31) равно:

$$(\mathbf{b}_1\mathbf{G}) = \mathbf{b}_1\mathbf{G}\cos\widehat{\mathbf{b}_1\mathbf{G}} = b_1\cos\lambda \qquad \text{(XV)}$$

потому что длина G вектора $\mathbf{G}$ равна, как мы видели выше 1, а угол между $\mathbf{b}_1$ и $\mathbf{G}$ то же, что угол $\mathbf{b}_1$ и $\mathbf{N}$ на рис. 13.

Теперь из формул (XIV), (XV) и (XI) получаем:

$$\eta = \frac{\lambda}{4\pi}\sqrt{\left(\frac{\cos\lambda}{m_1a_1\cos\widehat{\mathbf{a}_1\mathbf{b}_1}}\right)^2 + \left(\frac{\cos\mu}{m_2a_2\cos\widehat{\mathbf{a}_2\mathbf{b}_2}}\right)^2 + \left(\frac{\cos\nu}{m_3a_3\cos\widehat{\mathbf{a}_3\mathbf{b}_3}}\right)^2}. \qquad \text{(XVI)}$$

В этой формуле выражения в знаменателях суть обычные алгебраические произведения (не векториальные и не скалярные). Формула эта действительна для всех сингоний. Пользуясь сказанным ранее о смысле буквенных обозначений, в нее входящих, мы можем, исходя из кристаллографических констант главной решетки $a_1, b_1, c_1, \alpha, \beta, \gamma$ и из индексов отражающей грани h_1, h_2, h_3 вычислить η в каждом отдельном случае.

Однако это вычисление для двух низших сингоний (агирной и моногирной) и для тригирной и гексагирной, имеющих косые углы α, β, γ (все или некоторые), — очень сложно.

Для сингоний же с ортогональной системой координат, дигирной (ромбической), тетрагирной и полигирной (кубической) формула (XVI) значительно упрощается.

Прежде всего для этих случаев:

$$\begin{array}{c} \angle \mathbf{a_1 b_1} = \angle \mathbf{a_2 b_2} = \angle \mathbf{a_3 b_3} = 0 \\ \text{и} \qquad \wedge \qquad\qquad \wedge \qquad\qquad \wedge \\ \cos \mathbf{a_1 b_1} = \cos \mathbf{a_2 b_2} = \cos \mathbf{a_3 b_3} = 1. \end{array} \qquad \text{(XVII)}$$

Далее для этих случаев имеем (см. рис. 13, полагая в нем $\alpha' = \beta' = \gamma' = 90°$):

$$N \cos \lambda = h_1 b_1;$$

$$N \cos \mu = h_2 b_2;$$

$$N \cos \nu = h_3 b_3;$$

$$N^2 = (h_1 b_1)^2 + (h_2 b_2)^2 + (h_3 b_3)^2;$$

$$\cos \lambda = \frac{h_1 b_1}{N}; \quad \cos \mu = \frac{h_2 b_2}{N}; \quad \cos \nu = \frac{h_3 b_3}{N}.$$

И из формулы (XI) теперь получаем:

$$b_1 = \frac{1}{a_1}, \quad b_2 = \frac{1}{a_2}, \quad b_3 = \frac{1}{a_3}.$$

Отсюда получаем:

$$\cos \lambda = \frac{\frac{h_1}{a_1}}{N}$$

и аналогично для $\cos \mu$ и $\cos \nu$.

Теперь из формулы (XVI) получаем:

$$\eta = \frac{\lambda}{4\pi} \sqrt{\frac{\left(\frac{h_1}{m_1 a_1^2}\right)^2 + \left(\frac{h_2}{m_2 a_2^2}\right)^2 + \left(\frac{h_3}{m_3 a_3^2}\right)^2}{\left(\frac{h_1}{a_1}\right)^2 + \left(\frac{h_2}{a_2}\right)^2 + \left(\frac{h_3}{a_3}\right)^2}}. \qquad \text{(XVIII)}$$

По этой именно формуле и ведется вычисление η для дигирных (ромбических) кристаллов, а также для таких, которые можно установить (индицировать) как дигирные. [1]

Последний случай мы имеем для графита, если для него взять так называемую «ортогексагональную» установку, примененную О. Гасселем и Г. Марком (см. выше рис. 1).

Именно так сделаны вычисления размеров кристаллитов для цейлонского графита и различных искусственных углей У. Гоффманном и Д. Вильмом (*35*), причем для первого они получились 113 Å × 196 Å, а для последних оказались различными, начиная от той же величины, вплоть до 7,5 Å × 23 Å.

Теперь приступим к вычислениям для антрацита и шунгита. Это вычисление поведем для двух линий порошкограмм, т. е. для двух граней: № 2 с символом 002 (табл. 15) и № 12 с символом 020 (та же таблица).

[1] Отметим, что в книге А. К. Трапезникова (*36*, стр. 153) случайно пропущена оговорка о применимости этой формулы только к ромбическим кристаллам.

Заметим, что как известно, формула Лауэ обладает тем преимуществом по сравнению с формулой Шеррера, что по первой можно вычислить размеры кристаллитов по направлению каждой из трех координатных осей, т. е. можно приблизительно определить форму кристаллитов.

Выпишем здесь еще раз обе формулы Лауэ, по которым мы вели вычисления:

$$\eta = 0{,}0884\left[B\cos\theta - \frac{1}{B}\left(\frac{\pi r}{R}\right)^2\cos^3\theta\right] \qquad \text{(VIII, повторение)}$$

$$\eta = \frac{\lambda}{4\pi}\sqrt{\frac{\left(\frac{h_1}{m_1a_1^2}\right)^2+\left(\frac{h_2}{m_2a_2^2}\right)^2+\left(\frac{h_3}{m_3a_3^2}\right)^2}{\left(\frac{h_1}{a_1}\right)^2+\left(\frac{h_2}{a_2}\right)^2+\left(\frac{h_3}{a_3}\right)^2}}. \qquad \text{(XVIII, повторение)}$$

Для граней с символами 002 и 020 вторая из этих формул чрезвычайно упрощается:

Для 002

$$\eta_{002} = \frac{\lambda}{4\pi}\cdot\frac{1}{m_3a_3}.$$

Для 020

$$\eta_{020} = \frac{\lambda}{4\pi}\cdot\frac{1}{m_2a_2}.$$

Отсюда получаем:

$$\left.\begin{aligned} m_3a_3 &= \frac{\lambda}{4\pi\eta_{002}} \\ m_2a_2 &= \frac{\lambda}{4\pi\eta_{020}} \end{aligned}\right\} \qquad \text{(XIX)}$$

В формуле (VIII), подобно тому как мы это делали при вычислениях по формуле Шеррера следует ввести вместо значения B полуинтенсивной ширины линии в угловой мере значение B_0' той же величины в миллиметрах, и притом промеренное на фотограмме.

Согласно формулам (II) и (IIa) имеем:

$$B = \frac{B_0'}{kR},$$

откуда взамен формулы (VIII) получаем:

$$\eta = 0{,}0884\left[\frac{B_0'}{kR}\cos\theta - \frac{k(\pi r)^2}{B_0'R}\cos^3\theta\right]$$

и далее

$$\eta = \frac{0{,}0884\cos\theta}{kR}\left[B_0' - \frac{(k\pi r)^2}{B_0'}\cos^2\theta\right]. \qquad \text{(XX)}$$

В этой формуле в правой части все величины известны. Вычисляя по ней η для каждой из граней 022 и 020 как для шунгита, так и для антрацита и подставляя эти значения в формулу (XIX), получим размеры m_3a_3 и m_2a_2 кристаллитов как вдоль нормали к плоскости спайности графита, так и в плоскости спайности.

Значения всех величин, которые надо подставлять в формулы (XX) и (XIX) — прежние. А именно:

$$k = 6{,}75,$$

$$R_{\text{шунг.}} = 23{,}065\ \textit{мм},\quad R_{\text{антр.}} = 22{,}85\ \textit{мм},$$

$$r = 0{,}5\ \textit{мм},$$

$$\lambda_{Fe\,Ka} = 1{,}934\ \text{Å}.$$

Значения B_0' и θ берем из таблицы 15. Ход вычисления приведен в таблице 17.

Таблица 17

Ход вычисления размеров кристаллитов по формулам XX и XIX (метод Лауэ)

	Антрацит		Шунгит	
Линия	002	020	002	020
θ исправленный	16°53′	51°47′	16°53′	51°47′
B'_0	26,5 *мм*	33 *мм*	23 *мм*	28 *мм*
$\lg \frac{0{,}0884}{kR} \cos\theta$ исправленный	$\bar{4}{,}73923$	$\bar{4}{,}54920$	$\bar{4}{,}73526$	$\bar{4}{,}54573$
$\lg \frac{(k\pi r)^2}{B'_0} \cos^2\theta$	0,58933	0,11521	0,65085	0,18656
$B'_0 - \frac{(k\pi r)^2}{B'_0} \cos^2\theta$ исправленный	22,6155	31,6962	18,5244	26,4634
$\lg \eta$	$\bar{2}{,}09363$	$\bar{2}{,}05019$	$\bar{2}{,}00301$	$\bar{3}{,}96838$
$\lg = ma$	12,4 Å	13,7 Å	15,3 Å	16,6 Å

В последней строке этой таблицы и содержатся искомые размеры кристаллитов.

Припомним, что по методу Шеррера мы получили выше такие размеры кристаллитов графита:

в антраците 26 Å.

в шунгите $22^1/_2$ Å.

В. Общие выводы о размерах кристаллитов

Из всех этих цирф делаем такие выводы.

1. Размеры кристаллитов графита, вычисленные по методу Лауэ, значительно меньше вычисленных по методу Шеррера.

Для антрацита уменьшение оказывается в 2 раза, для шунгита приблизительно в $1^1/_2$ раза.

Причина этого расхождения не вполне ясна. Наиболее вероятным мы считаем следующее объяснение.

По эмпирическим исследованиям Р. Брилля (*30*, стр. 403) метод Шеррера лишь в случае непрозрачных для рентгенолучей объектов дает верные результаты. [Это противоречит предположениям, при которых формула Шеррера выведена (см. выше стр. 32.)]

С другой стороны, по исследованиям Камерона [G. H. Cameron, *34*, стр. 66 и след.) метод Лауэ предполагает пучок лучей, расходящийся из одной точки, т. е. точечное отверстие диафрагмы. Чем шире это отверстие, тем больше получается отклонение размеров кристаллитов от тех, какие определяются при точечной диафрагме. Отклонения при диаметре отверстия в 0,66 *мм* могут доходить до $\frac{57}{88}$, т. е. приблизительно до $\frac{2}{3}$ и даже до $\frac{1}{2}$, т. е. как у нас. Заметим, что диаметр отверстия диафрагмы у нас был около $2^1/_4$ *мм*.

Таким образом и метод Шеррера и метод Лауэ могли дать в нашем случае не вполне точные результаты. И нет оснований давать одному из них особое предпочтение.

2. Несогласные результаты в абсолютных размерах кристаллитов, вычисленных по тому и по другому методу, сопровождаются несогласными результатами и в смысле относительной величины кристаллитов у антрацита и у шунгита. А именно, по методу Шеррера крупнее (хотя незначительно) получились кристаллиты у антрацита, а по методу Лауэ — у шунгита.

3. Заметим далее, что при определении по методу Лауэ оказалось, что кристаллиты не имеют вовсе пластинчатой формы: размеры их вдоль гексагиры, т. е. нормально к спайности (табл. 17) лишь немного меньше, чем в плоскости спайности. Заметим однако, что, так как элементарная клетка структуры графита (см. рис. 5) имеет столбчатый габитус, то все же оказывается, что число таких элементарных клеток в каждом кристаллите по направлению гексагиназначительно меньше (от 2 до 4), чем по нормали к ней (от 5 до 10).

4. Как общее заключение выведем, что размеры кристаллитов графита приблизительно таковы:

в антраците от 12 до 26 Å.

в шунгите от 15 до 22 Å.

В каждом кристаллите соответственно с этим содержится приблизительно от 70 до 350 элементарных клеток (припомним, что размер последней — 6,67 × 2,46 Å). Этому отвечает примерно от 140 до 700 атомов С.

Переходим к заключительной главе, содержащей некоторые выводы из нашей работы. Эта глава затрагивает вопросы, имеющие значение для химии и геологии различных углей.

XI. Понятие о степени графитизации угля и значение этого понятия и размеров кристаллитов для химии и генезиса ископаемых и искусственных углей

А. Определение понятия «степень графитизации»

1. В главе IX было указано, что согласно нашим исследованиям разные ископаемые угли имеют различную степень графитизации.

2. Это замечание мы прежде всего расширим здесь тем, что распространим его и на все искусственные, лабораторно полученные угли, наличие кристаллитов графита в которых было установлено уже первыми работами Дебая и Шеррера (*6* и *7*), о чем мы уже говорили в пункте IV главы III этой статьи.

3. Уточним теперь это важное понятие о степени графитизации угля.

Определение. Степенью графитизации угля мы называем весовое процентное содержание кристаллического графита в углероде данного угля.

Таким образом минерал графит, в котором весь углерод кристалличен, имеет степень графитизации 100. Вполне же некристаллический уголь, где кристаллической фазы нет вовсе, имеет степень графитизации, равную 0.

Б. Вещества: коллоидальное, кристаллическое, полукристаллическое и молекулярное

4. Для того, чтобы приведенное выше определение имело точный смысл, надо постараться установить возможно точно границу между кристаллической и некристаллической фазами вещества.

Всей суммой нашего опыта в настоящее время установлено, что между той и другой фазами нет резкой границы, переход между ними постепенен через коллоидальное состояние вещества. Коллоидальное состояние от кристаллического отличается по существу лишь степенью дисперсности (раздробления) вещества на несвязанные геометрически-закономерно друг с другом отдельные частицы.

5. Физико-химические свойства коллоидов вещество начинает приобретать при раздроблении до величины l отдельных частиц в поперечнике, где приблизительно (*38*, стр. 53):

$$100\ \mu\mu > l > 1\ \mu\mu,$$

или иначе:

$$1000\text{Å} > l > 10\ \text{Å}.$$

Выше 100 $\mu\mu$ мы имеем грубую дисперсию, ниже 10 Å — в случае присутствия растворителя — истинный раствор.

6. Однако с появлением рентгенометрического метода исследования, уже с первыми работами Хёлла и Дебая-Шеррера стало ясно, что типичные коллоиды все же нередко обнаруживают несомненное наличие в них мельчайших кристаллитов, дающих дужки на порошкограммах, свидетельствующие неопровержимо о кристаллическом строении их вещества.

Поэтому в настоящее время мы можем высказать утверждение, что понятие «коллоид» не есть противоположность понятию «кристаллическое вещество». Значительная часть коллоидов являются тонкодисперсными кристаллическими веществами.

7. С этой точки зрения понятно, что механически тонкораздробленное кристаллическое вещество называют в практике коллоидным. Так например в технике «коллоидным графитом» (*39*) называют природный графит, измельченный на так называемых коллоидальных мельницах до крупности зерна всего лишь в 10—1 μ (*40*, стр. 59 и 65), т. е. в 100 000 Å — 10 000 Å в поперечнике.

С точки зрения коллоидной химии такое название не совсем правильно. Такие вещества следует называть грубыми дисперсиями, а в случае однородной смеси их с растворителем — суспензиями (*38*, стр. 63).

8. Граница между веществом кристаллическим и некристаллическим стала гораздо более определенной лишь с появлением рентгенометрического метода исследования кристаллических веществ. На основе его мы можем дать такое определение.

9. Кристаллическим веществом мы называем такое, отдельные частицы которого заключают в себе по каждой из трех пространственных координат не менее двух элементарных клеток кристаллической структуры данного вещества.

Молекулярным или некристаллическим веществом мы называем такое, каждая частица которого заключает в себе не более одной элементарной клетки его кристаллической структуры.

10. Между определенными выше двумя типами имеется небольшая промежуточная область, это область существования веществ, состоящих из кристаллических зародышей — линейчатых (одномерных) или плоскостных (двумерных). Мы можем назвать эту фазу полукристаллической.

11. Практически кристаллическое вещество от молекулярного или некристаллического можно надежно отличать лишь одним способом — рентгенометрическим способом Дебая-Шеррера-Хёлла.

Если вещество при снимке с него порошкограммы дает дужки (отвечающие определенным постоянным межплоскостным расстояниям его кристаллической структуры), — оно является кристаллическим.

Если же вещество ни при каких условиях опыта не дает на своей порошкограмме никаких дужек или дает не более двух расплывчатых дужек, — оно является молекулярным или некристаллическим.

Оговорка о двух расплывчатых дужках введена здесь из тех соображений, что многие жидкости, например вода, дают на дебаеграммах такие две расплывчатые дужки. Причины, их вызывающие, пока не вполне ясны. Повидимому их появление возможно даже при отсутствии тех линейчатых и плоскостных зародышей, о которых говорилось выше.

12. В коллоидной химии коллоидами в строгом смысле слова называют гетерогенные системы, состоящие из дисперсионной среды и дисперсной фазы (*38*, стр. 53). Но в научную практику вошло называть коллоидами также и вообще достаточно тонкораздробленные (достаточно тонкодисперсные) твердые вещества.

Для определенности мы можем такие гетерогенные системы называть коллоидными растворами, а однофазные подобные системы называть коллоидами.

13. С этой точки зрения коллоиды охватывают наиболее тонкодисперсные кристаллические вещества и молекулярные вещества.

Коллоидные же растворы охватывают лишь такие растворы, в которых растворенная фаза остается кристаллической.

Как только ее степень дисперсии спускается до размеров одной молекулы, — раствор перестает быть коллоидным и становится истинным или молекулярным раствором.

В. Влияние относительного количества кристаллической фазы и величины кристаллитов на вид порошкограммы

14. Выше в главе X было выяснено, что чем мельче кристаллиты данного вещества, тем шире линии порошкограммы.

15. Для того, чтобы уяснить себе, как влияет количество кристаллитов на вид порошкограммы, мы должны вспомнить следующее.

Количество дужек, выявляющихся на разных порошкограммах одного и того же данного вещества, зависит от нескольких причин.

У 100-процентного по составу полнокристаллического вещества это количество дужек зависит в первую очередь от мощности экспозиции, т. е. от произведения силы тока в миллиамперах (mA), идущего чрез рентгенотрубку, на число часов h экспозиции.

Если же данное вещество у нас не 100-процентное по составу, если оно примешано в некотором количестве к какому-либо постороннему (безразлично — кристаллическому или коллоидальному) веществу, то при одной и той же мощности экспозиции количество получающихся дужек данного вещества на порошкограмме будет зависеть от процентного содержания данного вещества в общей массе объекта рентгеносъемки.

Это ясно из того, что интенсивность дужек будет зависеть от количества кристалликов, отражающих рентгеновы лучи. Если общее число таких кристалликов в столбике образца мы будем уменьшать, то интенсивность дужек этого вещества будет падать. При этом при достаточном понижении содержания данного вещества в образце наиболее слабые дужки настолько понизят свою интенсивность, что станут неразличимы ни микрофотометром ни на глаз. Постепенное уменьшение содержания будет вызывать постепенное исчезновение дужек с порошкограмм.

16. Экспериментальное подтверждение этому мы встречаем в практике метода Дебая-Шеррера-Хёлла постоянно. Как на пример этого мы можем указать на упоминавшиеся выше снятые нами порошкограммы смеси графита + хлористый натрий, где при 75% весовых (приблизительно) содержания графита выявилось на порошкограмме всего лишь 5 наиболее интенсивных линий графита (допускавших измерение их расстояний), вместо 16, обнаруженных при примерно тех же условиях снимка при 100-процентном содержании графита в образце.

Следует заметить, что мощность экспозиции в случае снимка смеси была 135 mAh, а в случае снимка чистого графита 200 mAh. Но при уменьшении экспозиции чистого графита до 135 mAh число линий, допускающих измерения на его плёнке все же не падает до 5.

17. Из сказанного выше следует, что в случае смеси кристаллического вещества с некристаллическим (молекулярным) того же состава, — интенсивность дужек порошкограммы будет уменьшаться параллельно с уменьшением содержания кристаллической фазы.

18. Если мы будем сохранять постоянной мощность экспозиции для таких смесей, то количество дужек, выявляющихся на плёнке после проявления, будет тем меньше, чем меньше содержание кристаллической фазы. Таким образом число выявившихся дужек при постоянной мощности экспозиции может служить мерой содержания кристаллической фазы.

19. Разумеется прямой пропорциональности между процентным количеством измеримых дужек и степенью кристалличности вещества, т. е. процентным содержанием кристаллической фазы, здесь не будет, но будет параллельная (нрямая) зависимость.

20. Мы можем назвать поэтому коэффициентом кристалличности данного вещества процент выявившихся дужек порошкограммы, принимая за 100% число дужек порошкограммы полнокристаллического вещества.

При этом условия снимка в обоих случаях должны быть тождественны.

21. Для определения степени кристалличности какого-либо вещества необходимо подобрать наиболее выгодную мощность экспозиции. В зависимости от сингонии, поглощающих и отражающих способностей и других свойств исследуемого вещества эта наивыгоднейшая мощность должна меняться.

Например при графите, как кристаллической фазе, она по нашему опыту с нашей аппаратурой заключается в пределах 100—200 mAh.

Г. Применение вышеприведенных рассуждений к углям

22. Сказанное выше теперь нетрудно будет приложить к углям.

23. Степень графитизации угля (т. е. степень его кристалличности), как она была определена выше (в пунктах 3 или 19), мы определить на практике не можем.

24. Коэффициент же графитизации (коэффициент кристалличности) всякого угля, согласно определению в пункте 20, — получить нетрудно.

25. Из таблицы 11 и из сопровождающих ее замечаний в главе V, а также из сказанного в главе VIII о 2-й и 3-й разностях шунгита, мы выводим следующие коэффициенты графитизации изученных нами углей.

Таблица 18

Вывод коэффициентов графитизации исследованных углей

	Графит	Антрацит	Шунгит			Каменный уголь
			1 разность	2 разность	3 разность	
Число выявленных линий, допускающих измерения	16	12	10	0	0	0
Коэффициент графитизации	100	$\frac{12}{16}100=75$	$\frac{10}{16}100=62$	0	0	0

26. К таблице 18 следует заметить, что, подсчитывая число выявившихся линий, мы все слившиеся линии считали присутствующими на порошкограмме. Так например и у антрацита и у шунгита в таблице 11 было бы неправильно слившиеся линии 1 и 2 считать за одну, так как несомненно, что они обе присутствуют, но слились, что пояснено на рис. 8, 10 и 11.

27. В этом первом опыте определения коэффициента графитизации есть еще ряд недочетов, одним из которых является неполное тождество мощности экспозиции: она колебалась от 180 до 200 mAh.

Тем не менее таблица 18 ясно показывает, что введенный нами коэффициент графитизации может служить одной из числовых характеристик угля, ибо он резко меняется у разных углей и легко поддается учету. То же следует сказать о размерах кристаллитов, с той разницей, что определение их сложнее, чем определение коэффициента графитизации.

Из этого вытекают дальнейшие существенные следствия.

Д. Значение степени графитизации и размеров кристаллитов угля для химических свойств

28. Уже выше было достаточно выяснено значение введенных нами понятий для правильного понимания как химического состава угля, так и его физико-химических свойств. Здесь остается добавить лишь немногое.

29. Наличие кристаллического углерода (графита) в некоторых углях, доказанное рентгенометрией, есть новый факт в химии углей, разделяемый пока далеко не всеми химиками (*41*).

30. Можно полагать, что от коэффициента графитизациии и от размеров кристаллитов зависит ряд физико-химических и технических свойств угля: его химическая активность, адсорбционная способность, тепло- и жаропроизводительная способность и т. д.

Заметим кстати, что с этой точки зрения было бы интересно подвергнуть рентгеноисследованию и коллоидный графит, применяемый в технике как смазочное и антинакипное средство (*39*).

31. Однако все эти свойства зависят также еще и от целого ряда других причин: например от химического состава угля, от содержания молекулярного свободного углерода, от средних размеров кристаллитов графита, если таковые имеются и т. д.

Заметим, что увеличение размеров кристаллитов может не итти параллельно с увеличением степени графитизации. Например у исследованных нами образцов антрацит оказался графитизированным сильнее шунгита (см. табл. 18); но размеры кристаллитов у первого меньше, чем у второго, по крайней мере при определении их по методу Лауэ (см. табл. 17). Это следует из того, что у антрацита дужек больше, но они более расплывчаты, чем у шунгита.

32. Коэффициент графитизации и размеры кристаллитов суть функции состава исходного продукта и условий получения из него данного угля.

Е. Значение степени графитизации и размеров кристаллитов для геологии углей

33. Измеряющий степень графитизации угля коэффициент графитизации и размеры кристаллитов являются важными характеристиками каждого данного угля.

34. Наряду с другими характеристиками: химическим составом, физическими свойствами, макро- и микроскопическим видом и т. д. вводимые здесь две новые характеристики должны играть существенную роль в деле познания природы данного ископаемого угля и в деле различения ископаемых углей между собою.

35. В настоящий момент, когда нами лишь намечается новый путь изучения ископаемых углей, трудно говорить о том значении, которое может иметь этот метод.

Для выяснения этого необходимо было бы поставить систематическую рентгеносъемку большого количества (например 50) ископаемых углей разных категорий с целью определения их коэффициентов графитизации и размеров кристаллитов графита в них.

36. Высказанное выше в пункте 32 утверждение приводит нас к мысли о том, что содержание кристаллической фазы углерода в ископаемом угле и размеры кристаллитов должны находиться в тесной зависимости от его генезиса.

Систематическим рентгеноисследованием таких углей, геология которых хорошо известна, мы можем попытаться раскрыть эту связь.

После того может быть удастся решать и обратные задачи: пользоваться коэффициентами графитизации и величиной кристаллитов наряду с другими фактами при заключениях о генезисе изучаемого угля.

37. Две предлагаемые здесь новые характеристики угля наряду со многими другими вероятно могут служить целям идентификации отдельных угольных пластов. Чтобы это можно было определенно утверждать, следовало бы систематическими рентгеноисследованиями, во-первых, установить бо́льшее или меньшее постоянство этих характеристик для одного и того же пласта и, во-вторых, их заметное отличие для разных пластов.

38. В случае, если наши предположения о связи технических свойств угля со степенью его графитизации и размерами кристаллитов подтвердятся, — определение этих констант (или характеристик) для данного ископаемого угля даст нам в руки средство быстро судить по крайней мере о некоторых их технических качествах.

XII. Заключение

Все изложенное выше показывает, что перед рентгенометрией углей вообще и ископаемых углей в частности открываются довольно широкие перспективы.

Настоящее исследование наше дает лишь первые результаты этой работы и намечает дальнейшие возможные пути ее.

Мы допускаем, что некоторые наши мысли, здесь изложенные, встретят возражения, а некоторые наши предположения не подтвердятся будущими исследованиями.

Это неизбежно в особенности в новых областях науки. Время и дружная дальнейшая работа сумеют проверить эти предположения.

Мы не сомневаемся однако в том, что основной факт нашей работы и главнейшие следствия из него останутся при этом непоколебленными.

Мы говорим о наличии тонкодисперсного графита в одних ископаемых углях и об отсутствии его в других. И о том, что рентгенометрия углей наряду с их химией и петрографией должна стать одним из необходимейших методов их изучения.

Минералогический кабинет и Рентгенолаборатория Центрального геологоразведочного института (ЦНИГРИ)
Ленинград, 28/III — 1935 г.

Цитированная литература

1. Болдырев, А. К. Кристаллография. 1930 или 1934.
2. Kemp, C. N. The X-ray analysis of coal: the radiographic variables and their control, Trans. of the Inst. of Min. Eng., LXXVII, 2, стр. 175—185, 1929.
3. Гуськов, В. А. Пробы каменного угля под X-лучами и по лабораторным испытаниям. Уголь и железо, № 40, стр. 42, 46, 1929.
4. Winter, H. Die Anwendung der Röntgenstrahlen in der Steinkohlenpetrographie. Glückauf, 67, № 35, 1105—1111, 1931.
5. Ewald, P. P. und Hermann, C. Strukturbericht. 1913—1928. Z. f. Krist. Ergänzungsband, 1931.
6. Debye, P. und Scherrer, P. Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht. Teil II,-Phys. Zeitschr. 17, стр. 277—283, 1916.
7. То же. Teil III.-Phys. Zeitschr. 18, стр. 291—301, 1917.
8. Hull, A. W. Phys. Rev. 10, 661—696, 1917; 20, стр. 113, 1922.
9. Hassel, O. und Mark, H. Über die Kristallstruktur des Graphits. Z. f. Physik. 25, 4—6, стр. 317—337, 1924.
10. Bernal, J. D. The structure of graphite. Proc. Roy. Soc. A. 106, стр. 749—773, 1924.
11. Ebert, F. Die Anomalien der Pulveraufnahmen nach der Debye-Scherrer Methode und die experimentelle Prüfung der Strukturvorschläge für Graphit. Inaugural-Dissertation. Greifswald, стр. 1—62, 1925.

12. Ruff, O., Schmidt, G. und Olbrich, W. Amorpher Kohlenstoff und Graphit. Z. f. an. u. allg. Ch. 147, стр. 313—331, 1925.
13. Hoffmann, K. A. und Hoffmann, U. Der Glanzkohlenstoff als Anfang der schwarzen kristallinen Kohlenstoffreihe. Ber. d. d. Chem. Ges. 59. 10, стр. 2433—2444, 1926.
14. Mahadevan, C. X-Ray Study of Vitrain and Durain and of their Constituents. The Indian Journal of Physics 1929, 4, 79; или Fuel, VIII, № 10, стр. 462—469, 1929.
15. Mahadevan, C. Ind. Journ. Phys., vol IV, pt. 6, стр. 457—466, 1930. (В Fuel не перепечатана.)
16. Mahadevan, C. X-Ray Study of Vitrain. Ind. Journ. of Phys. 5. 525 1930 или Fuel, IX, № 12, стр. 574—580, 1930.
17. Mahadevan, C. X-Ray Study of Natural and Fossil Resins. Ind. Journ. of Phys. 5. 345, 1930 или Fuel, X, № 1, стр. 31—35, 1931, и еще: Fuel, XIV, № 8, стр. 231—242, 1935.
18. Жемчужников, Ю. А. Введение в петрографию углей. 1932.
19. Kräsel. Сводный рефер. о работах по номенклатуре основных конституентов ископаемых углей. N. Jahrb. f. Min. II, I, стр. 50—53, 1930.

Здесь же рефераты вообще о петрографии углей (14 статей A. Duparc'a, статья R. Thiessen'a и W. Francis'a (Terminology in coal research), статья H. Bode (über Nomenklaturfragen in der Kohlenpetrographie).

20. Broomé, B. Röntgenometrische Beobachtungen an festem Benzol. Phys. Zeitschr. XXIV, стр. 126—130, 1923.
21. Beckenkamp, J. Die Feinstruktur des kristallisierten Kohlenstoffes und des Benzols. Z. f. an. u. allg. Chemie 137, стр. 249—274, 1924.
22. Beckenkamp, J. Die Feinstruktur des freien Benzolmoleküls. Z. f. an. u. allg. Ch. 139, стр. 220—232, 1924.
23. Konobejewski, S. Über eine feste Lösung von Eisen in Graphit. Z. f. Krist. 72, стр. 381—397, 1929.
24. Wyckoff, R. W. G. The Strukture of Crystals, 1924.
25. Ott, H. Über eine Verwendung der Pulvermethode zur röntgenometrischen Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten. Sitzungsber. d. mathem.- naturwiss. Abt. d. Bayer. Ak. d. Wiss., стр. 31—35, 1924.
26. Гордон, Е. А. и Селяков, Н. Я. К вопросу о рентгенографии процесса графитизации стали и чугуна. Журн. Техн. Физ. IV, стр. 1951—1955, 1934.
27. Trendelenburg, F. Elektronen und Röntgeninterferenzen an Graphiten und anderen Stoffen vom Schichtengittertyp. Ergebn. d. techn. Röntgenkunde. B. IV, стр. 83. 1934.
28. Scherrer, P. Nachr. d. Acad. Wiss. Götingen, 1918, стр. 98.
29. Laue, M. Z. f. Krist. 64, стр. 115—142, 1926.
30. Brill, R. Z. f. Krist. 68, стр. 387.
31. Brill, R. und Pelzer. Z. f. Krist. 72, стр. 398, 1929; 74, стр. 147, 1930; 75, стр. 217, 1930.
32. Brill, R. Ergebnisse d. technisch. Röntgenkunde II. Herausg. Körber, v. F. und Schiebold E., стр. 115—126, 1931.
33. Селяков, Н. Рентгенографический метод определения размеров кристаллов в мелкокристаллическом веществе. Журн. Русс. Физ.-Хим. Общ. 1923. Также: Zeitschr. f. Physik., 31, стр. 439—444, и 33, стр. 648, 1925.
34. Cameron, G. Harvey. Physics. Vol. 3, № 2, стр. 57—69, August, 1932.
35. Hoffmann U. und Wilm, D. Röntgenographische Bestimmung von Kristallgrösse und Kristallform bei Kohlenstoff. Z. f. physikal. Ch. B. 18, стр. 401—416, 1932.
36. Трапезников, А. К. Основы рентгенографии. 1933.
37. Кочин, Н. Е. Векториальное исчисление. 1933.
38. Болдырев, А. К. Курс описательной минералогии. Вып. I, 1926.
39. Коллоидный графит. Сборник статей Института Прикл. Мин. 1932.
40. Каменецкий, С. А. О дроблении курейского графита на шаровой и коллоидной мельницах. Предыдущий сборник, стр. 58—65, 1932.
41. Стадников, Г. Л. Ископаемые угли, горючие сланцы, асфальтовые породы, асфальты и нефть, стр. 1—186, 1935.

Здесь изложены современные взгляды на химию горючих ископаемых и приведена соответственная новейшая литература.

42. Седлецкий, И. Д. и Бруновский, Б. К. Строение гуминовой кислоты и структурная связь ее с лигнинами и углями. Тр. Лом. Инст. Ак. Н. VIII, 51—59, 1936.

XIII. Zusammenfassung

Kapitel I. Die Hauptaufgaben der Röntgenometrie im Gebiet der Mineralogie sind folgende:

a) Indentifikation der Mineralien,

b) Gliederung von Mineralienmischungen in Einzelmineralien,

c) Feststellung der kristallinen oder kolloidalen Natur des gegebenen Minerals,
d) Feststellung der Grössen der einzelnen Kristalle in Aggregaten submikroskopischer Teilchen,
e) Bestimmung der Kristallstruktur der Mineralien,
f) Röntgenospektralanalyse (qualitative und quantitative),
g) Erforschung der isomorphen Reihen,
h) Unterscheidung der polymorphen Modifikationen. Und andere.

Kapitel II. Die Aufgaben dieser Arbeit.

1) Sind fossile Kohle und Schungit kristallin oder vollkommen unkristallin?
2) Sind sie alle in dieser Hinsicht gleich oder unterscheiden sie sich voneinander und wodurch?
3) Falls Mineralkohle und Schungit eine kristallinische Komponente enthalten, ist dieselbe dem Graphit gleich oder nicht?
4) Welche Grösse haben die Grapfitkristallite in Kohle und Schungit (falls sie existieren)?
5) Worin bestehen die Aufgaben der Röntgenometrie der Kohlen überhaupt und der fossilen Kohlen insbesondere?

Kapitel III enthält eine genaue Übersicht der die Röntgenometrie der natürlichen und zum Teil künstlichen Kohlen betreffenden Literatur.

Kapitel IV. Die Verfasser untersuchten röntgenometrisch:
1) Graphit aus Satragau (Ceylon),
2) Schungit (1., 2. und 3. Abart) aus Schunga (Karelien),
3) Anthrazit aus der Oktoberrevolution-Grube (Donetzbecken),
4) Steinkohle aus dem Donetzbecken.

Kapitel V. Die Untersuchungen wurden nach der Pulvermethode ausgeführt. Die Pulverdiagramme werden auf Abb. 3, ihre Schemata auf Abb. 4 und die Ergebnisse der Messungen der Linienabstände in Tabelle 11 angeführt. Der Anthrazit und die 1. Abart des Schungits ergaben Graphitlinien, während Steinkohle gar keine Linien ergab.

Kapitel VI. Um der Richtigkeit des als Standart benutzten Graphitpulverdiagramms vollkommen sicher zu sein, wurde dasselbe besonders genau ausgemessen. Die Glanzwinkel θ wurden mit Hilfe einer besonderen Aufnahme mit NaCl und einer Korrektionskurve verbessert. Nach den korrigierten Winkeln θ wurden die Netzebenenabstände d/n berechnet und mit denselben Abstände von O. Hassel und H. Mark verglichen. Die für einige Linien dabei auftretenden Unterschiede übertrafen nicht 0,07 Å und sind für die Zwecke dieser Arbeit unwesentlich. Die Erforschung der Ursachen dieser Unterschiede und andere für Graphit erhaltene Ergebnisse werden in einem anderen Artikel ausführlich behandelt werden.

Kapitel VII. Von den erhaltenen Pulverdiagrammen wurden darauf Mikrophotogramme (Abb. 5) angefertigt. Es wird die Methodik der Arbeit mit dem Mikrophotometer von Moll beschrieben. (Abb. 6, 7a, 7b, 7c.)

Kapitel VIII. Die 2. und 3. Abarten des Schungits ergaben auf ihren Pulverdiagrammen nur Quarz- und Pyritlinien; ebenso wie die Steinkohle ergaben sie keine Graphitlinien.

Kapitel IX. Aus den Pulverdiagrammen und besonders aus den Photogrammen sind folgende Antworten auf die in Kapitel II aufgeworfenen Fragen erhalten worden.

1. Im Anthrazit und in der 1. Abart des Schungits ist eine sehr disperse kristalline Phase vorhanden, welche dem Graphit gleich ist. In den 2. und 3. Abarten des Schungits als auch in der Steinkohle ist der Stoff durchweg nicht kristallinisch, d. h. die Grösse der einzelnen Teilchen nähert sich den Grössen der Elementarzellen der Graphitstruktur ($< 7 \times 2,5$ Å).

2. Die fossilen Kohlen besitzen verschiedene Grade der Graphitisierung.

Kapitel X. Nach den Methoden von Scherrer und Laue wurden die ungefähren Grössen der Graphitkristallite in Anthrazit und Schungit festgestellt. Sie erwiesen sich im Schungit von 12 bis 26 Å, im Anthrazit von 15 bis 22 Å.

Kapitel XI. 1—2. Als Grad der Graphitisierung wird das Gewichtsprocent des kristallinischen Graphit im ganzen Kohlenstoff der gegebenen Kohle bezeichnet.

3—13. In diesen Paragraphen werden die Begriffe von kristallinischem, nicht kristallinischem (molekularem) und kolloidalem Stoff genauer festgelegt.

Kristallinische Stoffe sind diejenigen Stoffe, deren Teilchen mehr als eine Elementarzelle der Kristallstruktur längs drei Koordinaten besitzen. Auf dem Pulverdiagramm ergeben sie Linien.

Nicht kristallinische (molekulare) Stoffe sind diejenigen, deren Teilchen aus nicht mehr als einer Elementarzelle bestehen. Auf dem Röntgenpulverdiagramm ergeben sie entweder gar keine Linie, oder aber 2—3 verschwommene Linien (Ringe), wie Flüssigkeiten.

Halbkristallinische Stoffe schliessen ein- oder zweidimensionale Kristallkeime in sich ein.

Es wird festgestellt, dass ein bedeutender Teil der einphasigen Kolloiden auf Grund der Röntgenforschungen als feindisperse kristalline Stoffe anzusprechen sind.

14—21. Man muss Grösse und Anzahl der Kristallite unterscheiden. Je feiner die Kristallite, — um so breiter die Linien des Pulverdiagramms. Je mehr von der kristallinen Phase in einme Stoff enthalten ist, um so grösser ist die Anzahl der in seinem Pulverdiagramm enfhaltenen Linien bei einer gegebenen beständigen Expositionmächtigkeit (mAh). Für Kohle beträgt die passende Exposition 100—200 mAh.

Unter dem Koeffizient des Kristallisationsgrades versteht man das Verhältnis der Linienanzahl bei Aufnahme einer Mischung von ein und derselbem kristallinischen und nicht kristallinischen Stoff konstatiert zur Linienanzahl auf einer Aufnahme desselben vollkristallinischen Stoffes bei gleicher Expositionsstärke.

22—27. Die Koeffizienten des Kristallisationsgrades (Graphitisierungkoeffizienten) der in vorliegendem Artikel untersuchten Kohlen sind in Tab. 18 dargestellt. Unter anderem erwies es sich, dass bei dem untersuchten Anthrazit auf Film die Anzahl der Linien grösser, dieselben jedoch verschwommener waren, d. h. dass die Graphitisierung stärker ist die Kristalle aber kleiner, als bei dem erforschten Schungit sind.

28—32. Für die Chemie und Technologie der Kohle haben die beiden neuen Charakteristiken folgende Bedeutung. Die Grössen der Kristallite und der Graphitisierungskoeffizient der Kohle wirken wahrscheinlich auf viele ihrer physikalisch-chemischen und tecnischen Eigenschaften, ein, z. B. auf die Absorbtionsfähigkeit, die chemische Aktivität, die Wärme- und Hitzeerzeugungsfähigkeit.

Ihrerseits sind die Grössen der Kristallite und der Graphitisierungsgrad Funktionen des Ausgangsmaterials und der Bedingungen der Kohlenbildung aus demselben.

33—38. Für die Geologie der Kohle kann die Erforschung der Grössen der Kristallite und des Graphitisierungskoeffizienten der Kohlen wahrscheinlich:

a) bei der Feststellung ihrer Genesis behilflich sein,

b) sie voneinander unterscheiden und bei der Identifikation von einzelnen Kolhenlagen helfen;

c) bei der Prognose der technischen Eigenschaften der Kohlen helfen.

Doch diese Voraussetzungen bedürfen noch einer experimentellen Nachprüfung.

XII. Schlussfolgerungen. Die Hauptergebnisse der Arbeit sind:

a) die Bestätigung des Vorhandenseins von feindispersem Graphit in einigen fossilen Kohlen und seiner Abwesenheit in anderen;

b) die Einführung neuer Charakteristiken für Kohlen: Graphitisierungskoeffizient und Grössen der Kristalliten;

c) die Feststellung der Notwendigkeit einer systematischen röntgenometrischen Erforschung der Kohlen neben derer chemischen und petrographischen Erforschung.

Mineralogische Sektion und
Röntgenlaboratorium des
Zentralen Geologischen Forschungsinstituts (ZNIGRI)
28. III. 1935.