

Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Л. Ф. Папко, А. П. Кравчук

---

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ  
МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ  
ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

ПРАКТИКУМ

---

*Рекомендовано  
учебно-методическим объединением  
по химико-технологическому образованию  
в качестве учебно-методического пособия  
для студентов учреждений высшего образования  
по специальности 1-48 01 01 «Химическая технология  
неорганических веществ, материалов и изделий»*

Минск 2013

УДК 543.4(076.1)  
ББК 24.46я73  
П17

**Р е ц е н з е н т ы :**  
кафедра порошковой металлургии, сварки  
и технологии материалов Белорусского национального  
технического университета;  
ведущий научный сотрудник НИИ физико-химических проблем  
Белорусского государственного университета  
кандидат химических наук *В. С. Гурин*

*Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».*

**Папко, Л. Ф.**

П17 Физико-химические методы исследования неорганических веществ и материалов. Практикум : учеб.-метод. пособие для студентов учреждений высшего образования по специальности 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий» / Л. Ф. Папко, А. П. Кравчук. – Минск : БГТУ, 2013. – 100 с.  
ISBN 978-983-530-273-6.

В практикуме рассмотрены современные методы исследования химического и фазового состава, структуры и свойств неорганических веществ и материалов. Изложены теоретические основы термического анализа, рентгенофазового анализа, электронной микроскопии, инфракрасной спектроскопии, методов исследования гранулометрического состава, описаны приборы и установки, последовательность проведения анализа, приемы обработки данных.

**УДК 543.4(076.1)**  
**ББК 24.46я73**

**ISBN 978-983-530-273-6** © УО «Белорусский государственный технологический университет», 2013  
© Папко Л. Ф., Кравчук А. П., 2013

# ПРЕДИСЛОВИЕ

---

Практикум предназначен для студентов специальности «Технология неорганических веществ, материалов и изделий», выполняющих лабораторные работы по дисциплине «Физико-химические методы исследования неорганических веществ и материалов».

Среди многообразных методов физико-химического анализа при изучении указанной дисциплины рассматриваются широко применяемые при разработке неорганических материалов и в практике производства изделий из данных материалов. К ним относятся методы термического анализа – дифференциально-термический и термогравиметрический анализы, дифференциальная сканирующая калориметрия, дифракционные методы, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, спектроскопические методы – инфракрасная спектроскопия, рентгеноспектральный анализ, а также методы определения гранулометрического состава и удельной поверхности порошкообразных веществ и материалов. Данные методы используются для определения химического и фазового состава, изучения структуры и свойств неорганических веществ и материалов.

Физико-химические методы исследования применяются в технологии неорганических веществ для контроля качества сырьевых материалов, продуктов неорганического синтеза и производимой продукции (качественный и количественный анализ), при разработке новых материалов и определении технологических параметров их синтеза.

Практические навыки определения термических характеристик веществ и материалов в процессе нагревания или охлаждения методами термического анализа, идентификации веществ и материалов по данным рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопии, изучения структуры материалов методами электронной микроскопии используются студентами при выполнении учебно-исследовательской работы, дипломных работ исследовательского характера. В частности, включенный в практикум справочный материал позволит проводить определение фазового состава керамических и вяжущих веществ, ситаллов, минеральных солей и удобрений.

При сохранении общих принципов проведения тех или иных видов анализа в последнее время существенно изменилась приборная база. Современная техника для проведения физико-химического анализа обеспечивает более высокую точность измерений и чувствительность метода анализа, позволяет осуществлять обработку данных с помощью прикладных программ, предусматривает сочетание нескольких методов при исследовании образца с применением единого приборного комплекса, что расширяет возможности исследователя.

Данный практикум в отличие от других учебных пособий, в которых изложены основы термического и рентгенофазового анализа, электронной микроскопии, отвечает в полном объеме программе дисциплины «Физико-химические методы исследования неорганических веществ и материалов» и предусматривает изучение современных методов исследования. В частности, к таким методам относятся дифференциальная сканирующая калориметрия, Фурье-спектроскопия, электронная сканирующая микроскопия в сочетании с электронно-зондовым рентгеноспектральным микроанализом, лазерный дисперсионный анализ.

# 1. ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

---

**Термический анализ** – метод исследования физико-химических и химических процессов, основанный на регистрации тепловых эффектов, которые сопровождают превращения в условиях изменения температуры.

При высокотемпературном синтезе силикатных и тугоплавких неметаллических материалов протекают различные физические и химические процессы, такие как дегидратация, декарбонизация, плавление, кристаллизация, полиморфные превращения и т. д. Эти процессы сопровождаются изменением теплофизических свойств исходных веществ и материалов. Поэтому методы термического анализа широко применяются при исследовании фазовых превращений в процессе нагревания, построении диаграмм состояния, изучении кинетики химических реакций. Результаты термического анализа используются для определения оптимальных технологических параметров синтеза материалов.

В табл. 1 представлены характеристики методов термического анализа.

Таблица 1

**Характеристика термических методов анализа**

| Вид анализа                                     | Физический параметр, изменяющийся в зависимости от температуры | Используемый прибор              |
|---|--|----------------------------------|
| Дифференциальный термический анализ (ДТА)       | Разность температур между образцом и эталоном                  | Аппараты для ДТА (дериватографы) |
| Термогравиметрический (ТГ)                      | Масса  | Термовесы                        |
| Дифференциальный термогравиметрический (ДТГ)    | Скорость изменения массы                                       | Дифференциальные термовесы       |
| Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) | Теплота, подводимая к образцу                                  | Дифференциальный калориметр      |
| Дилатометрический                               | Линейные размеры образцов                                      | Дилатометр                       |
| Высокотемпературная рентгенография              | Межплоскостные расстояния                                      | Дифрактометр с камерой нагрева   |

Основными из указанных в табл. 1 методов термического анализа являются дифференциально-термический, термогравиметрический и дифференциальная сканирующая калориметрия.

## 1.1. Дифференциально-термический анализ (ДТА)

Большинство физико-химических процессов сопровождается изменением энтальпии системы, т. е. тепловыми эффектами поглощения (эндотермические процессы) или выделения (экзотермические процессы) теплоты.

*Эндотермические эффекты* регистрируются при протекании следующих физико-химических процессов: дегидратации, декарбонизации, разложении химических соединений на более простые твердые продукты, энантиотропных полиморфных превращений, плавлении.

*Экзотермические эффекты* соответствуют следующим физико-химическим процессам: окисления, кристаллизации, переходу вещества из неустойчивого состояния в устойчивое, твердофазовым реакциям, монотропным полиморфным превращениям и т. д.

Принцип термографии заключается в фиксации тепловых эффектов, проявляющихся в повышении или понижении температуры исследуемой системы.

Простейший способ термического анализа (ТА) – запись изменения температуры вещества в процессе его нагревания или охлаждения с помощью обычной термопары в координатах «температура – время». Выделение или поглощение тепла в исследуемом веществе проявляется на кривых простой записи в виде площадок или изгибов кривых. Недостатком данного метода является малая чувствительность, что не позволяет получать точную характеристику исследуемых процессов, особенно если они сопровождаются небольшими тепловыми эффектами.

Более точным и чувствительным является метод дифференциальной записи кривых нагревания или охлаждения, используемый в ДТА. В методе ДТА измеряют разность температур  $\Delta t$  между исследуемым веществом и образцом сравнения – эталоном – в режиме нагревания или охлаждения. В качестве эталона используется термоинертное вещество –  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{MgO}$ . В данных веществах при нагревании в интервале температур 20–1400°C не происходят превращения, связанные с изменением теплофизических свойств.

Регистрация теплосодержания вещества осуществляется с помощью дифференциальной термопары. Дифференциальная термопара состоит из двух термопар, соединенных одноименными

концами проволоки и подключенных к прибору, фиксирующему изменение в цепи электродвижущей силы, которая образуется при нагревании спаев термопар. Один спай такой комбинированной термопары помещают в исследуемое вещество, а другой – в эталон. На рис. 1 представлена схема дифференциальной термопары.

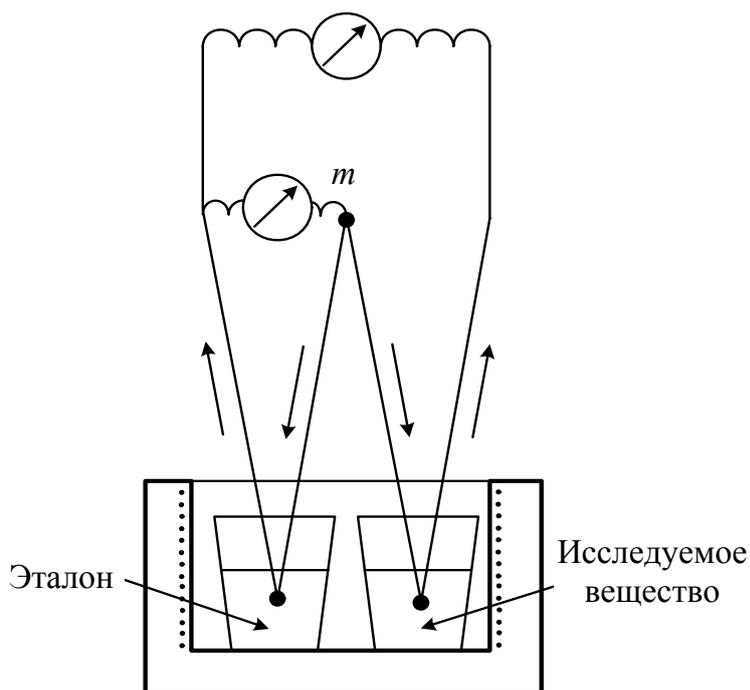


Рис. 1. Схема дифференциальной термопары

При одинаковой температуре горячих спаев в термопарах возникает электродвижущая сила, которая взаимно компенсируется в дифференциальной термопаре. Если горячие спаи имеют различную температуру, то в цепи возникает некомпенсированный термоток. При начале процесса в анализируемом веществе температура повышается или понижается по сравнению с температурой эталона. В результате на кривой дифференциальной записи появятся максимумы, направленные вниз или вверх.

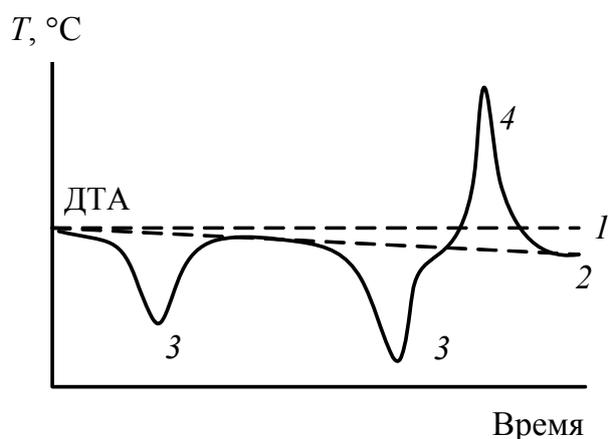


Рис. 2. Кривая ДТА:

1 – нулевая линия; 2 – базисная линия;  
3 – эндозащиты; 4 – экзоэффект

Графическая зависимость (кривая ДТА) представлена на рис. 2. Если при нагревании исследуемое вещество не испытывает никаких превращений, связанных с поглощением или выделением теплоты, то разность температур будет равна нулю. В этом случае кривая ДТА регистрируется в виде прямой линии и называется нулевой линией. Если исследуемое

вещество отличается от эталона по теплофизическим свойствам, то кривая дифференциальной записи может отклониться от нулевого положения вверх или вниз и находиться под некоторым углом к оси абсцисс. Эта линия хода термической кривой носит название базисной линии.

Термические эффекты, которые регистрируются на кривой ДТА в виде отклонений ниже базисной линии, являются эндотермическими, а связанные с выделением тепла и характеризующиеся отклонением кривой ДТА вверх – экзотермическими.

Амплитуда отклонения кривой от нулевой линии является показателем интенсивности термического процесса. Площадь термического эффекта на кривой ДТА прямо пропорциональна тепловому эффекту превращения и обратно пропорциональна коэффициенту теплопроводности образца. Форма эндо- и экзоэффектов на кривых ДТА зависит от скорости нагревания – при медленном нагревании они получаются округлые и широкие, при быстром – острые.

В большинстве веществ при нагревании происходит несколько превращений, которые отображаются на кривой ДТА при соответствующих температурах термическими эффектами, характерными для данного вещества. Эта индивидуальная термическая характеристика вещества отражает его поведение при нагревании. Таким образом, по термограмме можно получить качественную характеристику исследуемого образца.

На рис. 3 представлена схема определения температур начала и максимума термических эффектов на кривых ТА и ДТА.

Факторы, влияющие на результаты термического анализа:

1) различие теплофизических свойств эталонного и исследуемого веществ (теплопроводности, температуропроводности и теплоемкости). Это приводит к отклонению нулевой линии вверх (при большей теплопроводности исследуемого вещества) или вниз (при большей теплоемкости). Следствие – искажение вида термического эффекта, затруднение в определении температуры;

2) масса и соотношение навесок исследуемого вещества и эталона. При близости их теплофизических свойств массы навесок должны быть одинаковыми;

3) скорость нагрева, особенно в случае медленно протекающих процессов, наложении термических эффектов;

4) среда в печи (нейтральная, окислительная и восстановительная). Она может оказывать существенное влияние на характер кривых ДТА, если исследуемые процессы сопровождаются потерями массы. Например, начало и продолжительность реакций дегидратации зависят от парциального давления паров воды. При термическом анализе веществ, которые окисляются в процессе нагревания, необходимо соблюдать однородную степень окисления. Требуемая среда в печи создается за счет нагнетания в нее соответствующего газа.

5) гранулометрический состав образца (тонина помола должна составлять 4000–6000 см<sup>2</sup>/г).

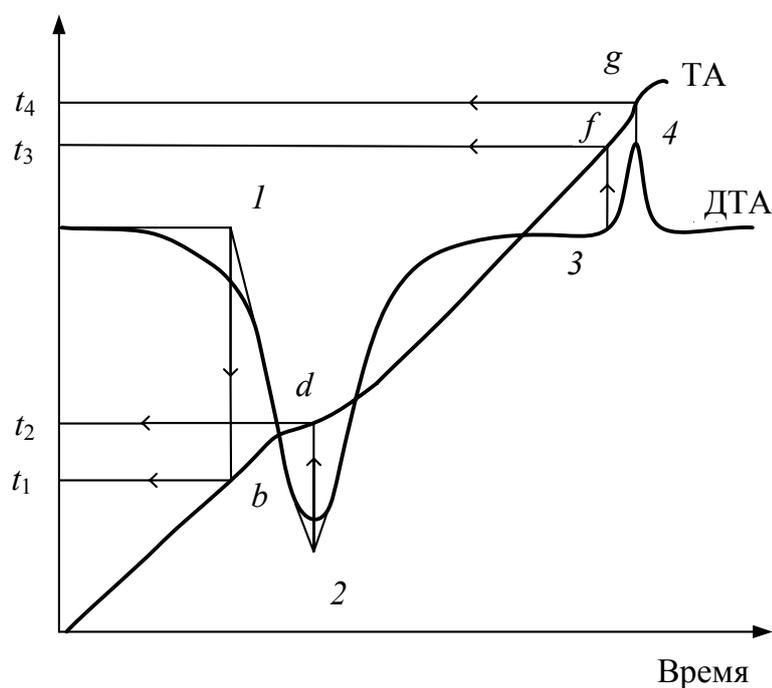


Рис. 3. Определение температур термических эффектов:  
 1, 2 – точки, соответствующие температурам начала ( $t_1$ ) и максимума ( $t_2$ ) эндотермического эффекта;  
 3, 4 – точки, соответствующие температурам начала ( $t_3$ ) и максимума ( $t_4$ ) экзотермического эффекта

Качественный анализ фазового состава веществ и материалов с помощью метода ДТА проводится на основе известных термографических характеристик процессов: температур дегидратации; разложения карбонатов; фазовых превращений и т. д.

В приложении 1 приведены термические характеристики ряда минералов и солей, которые в качестве исходных компонентов используются при синтезе неорганических материалов.

## 1.2. Термогравиметрический анализ

Термогравиметрический анализ (ТГ) дает возможность определять изменения массы, которые происходят в образце при нагревании. При проведении ТГ осуществляется автоматическая регистрация изменения массы образца в зависимости от температуры или времени.

На практике методы ДТА и ТГ комбинируются, что позволяет комплексно оценить происходящие процессы. Одновременно может сниматься кривая ДТГ (дифференциально-термогравиметрическая), которая регистрирует скорость изменения массы вещества (скорость протекания процесса). Быстро следующие один за другим процессы, которые на термогравиметрической кривой накладываются, на дифференциально-термогравиметрической кривой резко разделяются.

Для проведения термического анализа применяют установки для ДТА, ДТГ (ТГ), а также дериватографы, которые позволяют одновременно выполнить дифференциально-термический и термогравиметрический анализы. На рис. 4 представлена дериватограмма доломита, при обработке которой можно получить сведения о температурных интервалах разложения  $MgCO_3$  и  $CaCO_3$ , а также потерях массы, связанных с процессами декарбонизации.

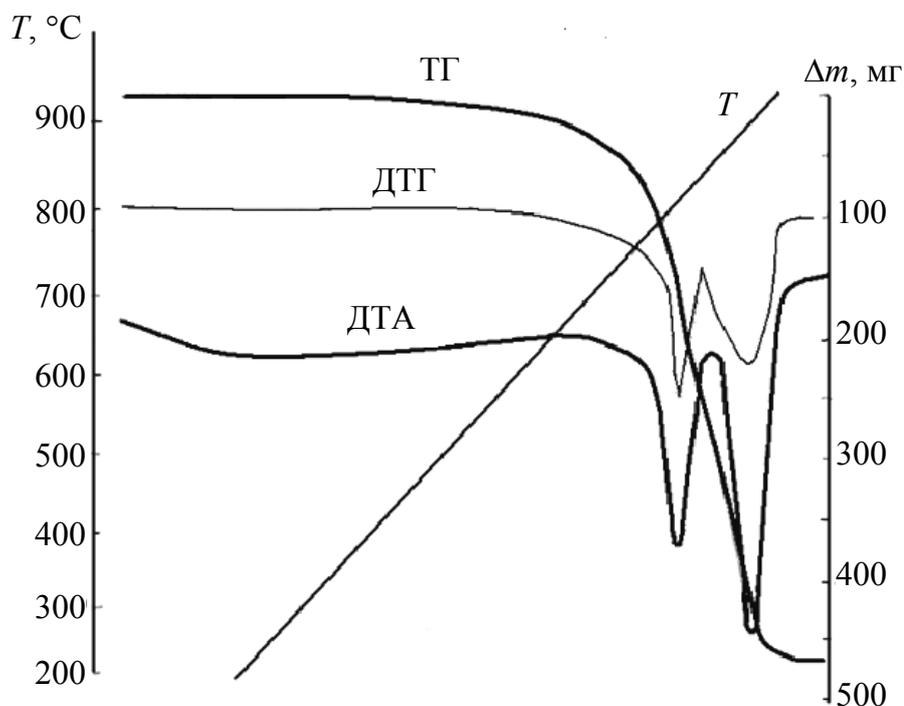


Рис. 4. Дериватограмма доломита месторождения «Руба»

Если кривая ТГ представляет собой непрерывную линию, то на кривой ДТГ процессы разложения карбонатов магния и кальция разделены по температурным интервалам.

### 1.3. Проведение дифференциально-термического и термогравиметрического анализа

Для проведения термического анализа высушенную пробу исследуемого материала измельчают в агатовой ступке до полного прохождения через сито № 025. Масса навесок опытного образца составляет от 0,2 до 2,0 г.

Анализ проводится на установках (дериватографах), основным узлом которых являются нагревательные печи. Как правило, они выполняются по одной схеме: цилиндрический металлический кожух с керамической изоляцией, внутри которого находится нагревательный элемент. Кроме того, в печах могут быть использованы инфракрасные нагреватели и высокочастотные индукторы. В случае необходимости предусмотрена непрерывная подача в печь различных газов, обеспечивающих окислительную (кислород), нейтральную (аргон, азот, гелий) или восстановительную (водород) среду.

Опытный образец и эталон (прокаленный глинозем) помещают в нагревательную печь в держателях, которыми служат корундовые тигли. Контроль температуры ведется с помощью хромель-алюмелевой (при максимальной температуре нагрева 1200°C) либо платино-платинородиевой (1400°C) термопар.

Для получения воспроизводимых результатов скорость нагревания должна быть постоянной во всем исследуемом интервале температур.

Обычно в практике термоанализа неорганических материалов при навеске до 1 г скорость нагревания составляет  $(10 \pm 1)^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

Изменение массы исследуемого вещества может быть определено различными методами. В современных установках применяется метод динамической термогравиметрии, который предполагает регистрацию кривых потери массы при непрерывном повышении температуры в течение всего периода динамического нагревания. Регистрация изменения массы вещества осуществляется

различными по своей конструкции аналитическими весами, соединенными с держателем опытного образца.

Результаты термического анализа через регистрирующие приборы передаются на пишущий механизм.

Полученные термограммы и дериватограммы анализируют с описанием фазовых превращений, происходящих в исследуемых материалах. Отмечают наличие и количество эндо- и экзотермических эффектов на кривых ДТА.

С помощью температурной кривой устанавливают температуры начала и максимума термоэффектов. Используя кривую ТГ и шкалу потерь массы, рассчитывают уменьшение массы образца, выраженное в процентах.

Качественный фазовый анализ основан на том, что большинство тепловых эффектов, протекающих в веществе, остаются неизменными независимо от того, находится взятое вещество в чистом виде или же в смеси с другими солями, если только вещества, входящие в данную смесь, не вступают в химическое взаимодействие. Определить наличие тех или иных фаз удастся даже в довольно сложных смесях. Исключением являются эффекты плавления и кипения, которые во многом зависят от наличия примесей и потому не могут использоваться для идентификации того или иного вещества в смеси.

Анализ дериватограмм включает описание фазовых превращений, происходящих в исследуемом веществе или материале. Он проводится в такой последовательности.

1. Отмечается наличие тепловых эффектов поглощения (эндотермические процессы) или выделения (экзотермические процессы) теплоты. С помощью температурной кривой ( $T$ ) определяют на кривой ДТА температуры начала и максимумов эндо- или экзоэффектов. Для этого опускается вертикальная линия с точки начала или максимума теплоэффекта на температурную кривую ( $T$ ), а с нее – на шкалу температур (см. рис. 3).

2. Проводится анализ установленных термоэффектов. Исходя из природы материала или вещества, определяется вид процессов, протекающих при их нагреве. Процессы, связанные с изменением массы исследуемого вещества в процессе его нагревания (дегидратация, декарбонизация и т. п.), фиксируются на кривой термогравиметрического анализа (ТГ). По шкале потерь массы определяется процент потерь массы образца (если первоначальная масса навески не указана на термограмме, то она составляет 1 г). С помощью кри-

вой дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) разграничиваются процессы, идущие в близких температурных интервалах.

В качестве примера рассматривается дериватограмма глины (рис. 5).

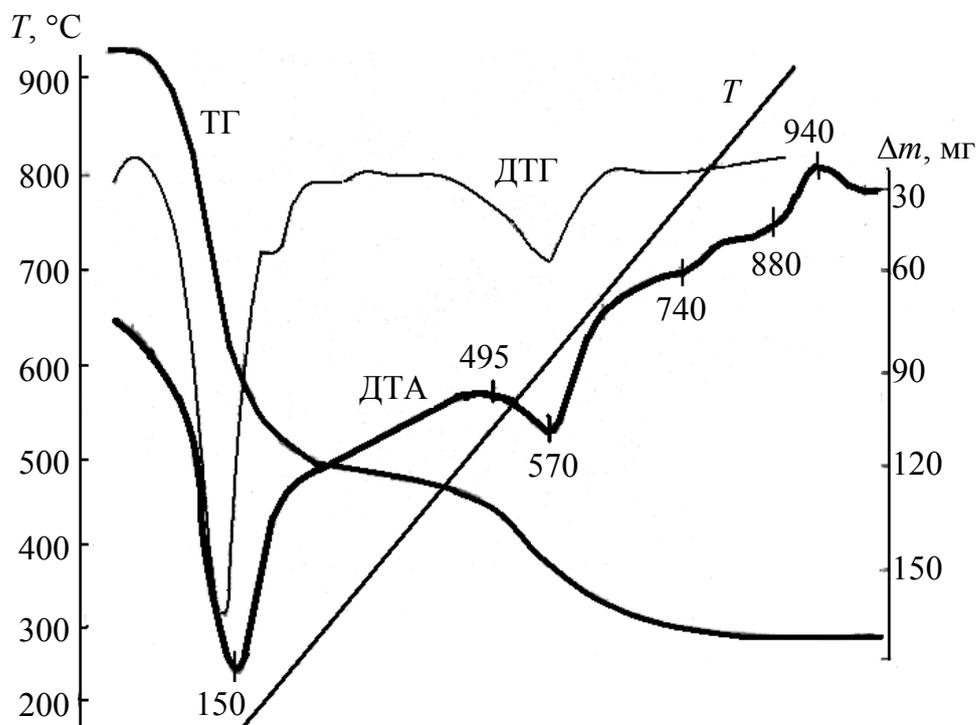


Рис. 5. Дериватограмма глины

Кривая ДТА характеризуется наличием трех эндотермических эффектов при температурах 150, 570 и 740°C, при этом процессы протекают с потерей массы образца.

Эндоэффект с минимумом при 150°C обусловлен удалением физической влаги, что сопровождается потерей массы 9,8%.

Эндоэффект с минимумом при 570°C обусловлен процессом дегидратации глинистого минерала (потери массы составляют 5,5%).

Эндоэффект при температуре 740°C – разложение карбонатов при потере массы <0,5%.

Экзотермический эффект с максимумом при температуре 940°C связан с кристаллизацией (кристаллизуется небольшое количество  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  или муллита).

Расшифровка термограммы неизвестного вещества производится с помощью справочных данных по температурам превращений известных веществ. В приложении 1 представлены температуры фазовых превращений минералов и соединений по данным дифференциально-термического анализа.

## 1.4. Расчет энергии активации процесса диссоциации

При изучении кинетики химических процессов производят расчет энергии активации, т. е. того избыточного количества энергии, которой должна обладать молекула в момент столкновения, чтобы началась химическая реакция.

Для расчета энергии активации процесса диссоциации могут быть использованы кривые дифференциально-термического (ДТА), термогравиметрического (ТГ) и дифференциально-термогравиметрического (ДТГ) методов анализа.

Энергия активации по кривой ДТА может быть найдена из уравнения

$$\ln \Delta t = C' - \frac{E}{R \cdot T},$$

где  $\Delta t$  – изменение, соответствующее глубине пика на кривой ДТА при заданной температуре, °С. Вследствие того, что между глубиной пика и температурой существует пропорциональная зависимость, глубина пика выражается в миллиметрах;  $C'$  – константа;  $E$  – энергия активации процесса диссоциации, кДж/моль;  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);  $T$  – температура, К.

По кривой термогравиметрического анализа энергия активации вычисляется из следующего выражения:

$$\ln m - 2 \cdot \ln T = K_0 - \frac{E}{R \cdot T},$$

где  $m$  – уменьшение массы вещества, определяемое по кривой ТГ, % (мг);  $K_0$  – константа. Между уменьшением массы вещества и глубиной кривой ТГ существует пропорциональная зависимость. Глубина кривой ТГ при температуре  $t$ , °С, определяется перпендикуляром, опущенным из точки на кривой ТГ, соответствующей данной температуре, на базисную линию.

По кривой дифференциального термогравиметрического анализа энергия активации определяется следующим образом:

$$\ln v_m = B - \frac{E}{R \cdot T},$$

где  $v_m$  – скорость уменьшения массы исходного вещества, мг/мин (мг/°С);  $B$  – константа.

Существующая пропорциональная зависимость между скоростью уменьшения массы вещества и глубиной кривой ДТГ позволяет для удобства расчета выразить глубину кривой ДТГ в миллиметрах (это перпендикуляр, опущенный из точки кривой ДТГ, соответствующей данной температуре, на базисную линию).

Для получения более точных результатов необходимо соблюдение следующих условий: кривые ДТА и ДТГ должны после окончания фазовых превращений выходить на базисную линию; недопустимо наложение на эффект, принимаемый для расчета энергии активации, других термических эффектов; расчет необходимо проводить по начальной ветви эффекта на участке, отвечающем степени превращения  $\alpha < 0,4-0,5$ .

В качестве примера рассматривается расчет энергии активации для процесса диссоциации карбоната кальция. На рис. 6 приведена дериватограмма, отражающая процесс разложения  $\text{CaCO}_3$ .

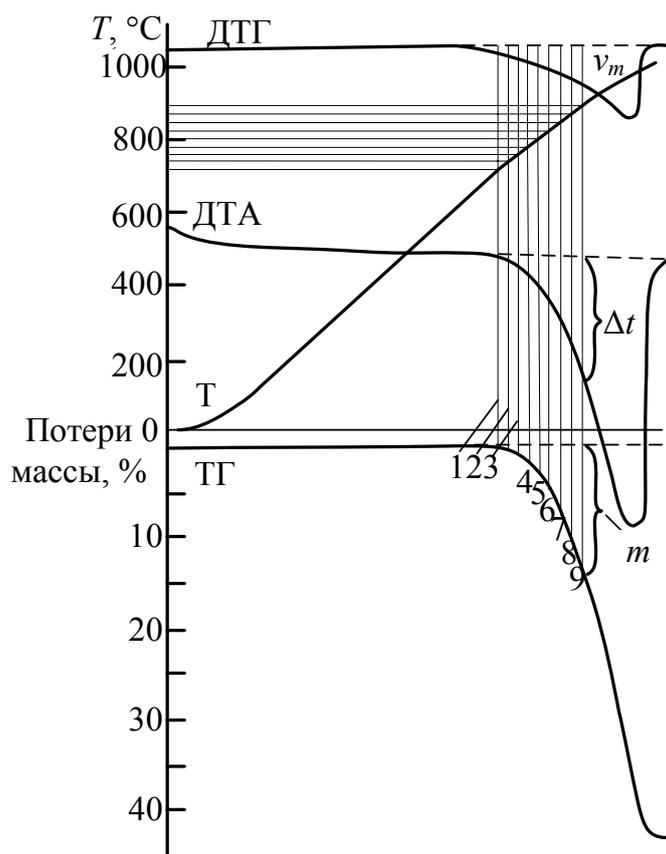


Рис. 6. Дериватограмма  $\text{CaCO}_3$

Расчет осуществляется для интервала температур 760–920°C, что соответствует степени превращения  $\alpha < 0,35$ .

Расчеты проводят в следующем порядке.

1. По кривой ДТГ определяют, что диссоциация  $\text{CaCO}_3$  начинается при  $760^\circ\text{C}$ . Эта температура берется в качестве исходной точки. Далее через некоторые интервалы температуры (например,  $20^\circ\text{C}$ ) на кривой  $T$  отмечают ряд точек (в этом примере их 9). Последняя точка соответствует конечной температуре заданного интервала ( $920^\circ\text{C}$ ). С температурной кривой эти точки переносят на три кривые: ДТА, ТГ и ДТГ.

2. Температуру в градусах Цельсия переводят в градусы Кельвина и вычисляют для каждой точки величину  $(1 / T) \cdot 10^3$ .

Находят величины, необходимые для расчета энергии, по кривой ДТА:  $\Delta t$  измеряют с помощью линейки и выражают в миллиметрах; определяют  $\lg \Delta t$  и по этим данным строят график в координатах  $\lg \Delta t - 1 / T$ . График представляет собой прямую линию, тангенс угла наклона которой показывает величину энергии диссоциации, в данном случае процесса диссоциации  $\text{CaCO}_3$ .

3. Для расчета энергии активации по термогравиметрической кривой (ТГ) устанавливают следующие величины:  $m$  измеряют с помощью циркуля и линейки и выражают в миллиметрах, затем на калькуляторе находят  $\lg m$ ,  $2 \lg T$  и вычисляют разность  $\lg m - 2 \lg T$ . По расчетным данным строят график в координатах  $\lg m - 2 \lg T - (1 / T) \cdot 10^3$ . Тангенс угла наклона полученной прямой отвечает величине энергии активации.

4. Для расчета энергии активации по дифференциально-термогравиметрической кривой (ДТГ) определяют величины:  $v_m$  измеряют с помощью циркуля и линейки и выражают в миллиметрах, рассчитывают  $\lg v_m$ , по данным строят график в координатах  $\lg v_m - (1 / T) \cdot 10^3$ .

5. Полученные расчетные данные заносят в табл. 2.

Таблица 2

Данные для расчета энергии активации процесса

| № точки | $t, ^\circ\text{C}$ | $T, \text{K}$ | $(1 / T) \cdot 10^3$ | $\lg \Delta t$ | $\lg m - 2 \lg T$ | $\lg v_m$ |
|---------|---------------------|---------------|----------------------|----------------|-------------------|-----------|
|         |                     |               |                      |                |                   |           |
|         |                     |               |                      |                |                   |           |

На рис. 7 представлены графики для расчета энергии активации процесса диссоциации  $\text{CaCO}_3$ .

Графики представляет прямую линию, тангенс угла наклона которой характеризует энергию активации процесса. Определив тангенс угла наклона кривой, можно рассчитать энергию активации  $E$ , Дж/моль, процесса разложения исходя из следующих выражений:

$$K = \frac{E}{R} \cdot 10^{-3},$$

откуда  $E = K \cdot R \cdot 10^{-3}$ .

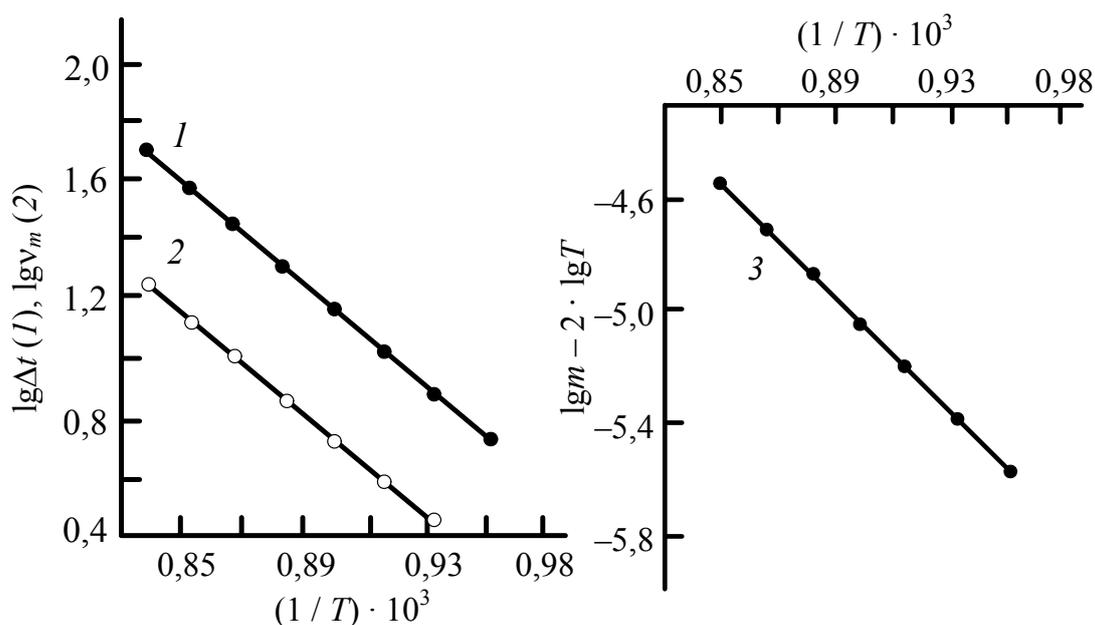


Рис. 7. Графики для расчета энергии активации процесса диссоциации  $\text{CaCO}_3$  по кривым: 1 – ДТА; 2 – ДТГ; 3 – ТГ

В результате определены следующие величины энергии активации процесса диссоциации  $\text{CaCO}_3$ : 170,0 кДж/моль (по кривой ДТА), 198,8 кДж/моль (по кривой ТГ) и 165,4 кДж/моль (по кривой ДТГ).

По справочным данным энергия активации процесса диссоциации карбоната кальция составляет 178 кДж/моль.

## 1.5. Дифференциальная сканирующая калориметрия

*Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)* – метод, используемый для количественного определения величины теплового потока, испускаемого или получаемого образцом, который

подвергается температурному воздействию в контролируемой атмосфере.

ДСК дает возможность в широком диапазоне температур определять удельную теплоемкость веществ, температуру и энтальпию химических реакций и фазовых переходов; проводить кинетический анализ.

Все дифференциальные сканирующие калориметры имеют две измерительные ячейки: одна предназначена для тигля с исследуемым образцом, в другую – ячейку сравнения – помещают либо пустой тигель, либо тигель с образцом сравнения – эталоном. Экспериментально измеряется временная зависимость разницы температур между ячейкой с образцом и ячейкой сравнения. Тигель с образцом и тигель сравнения (без образца) помещают внутрь калориметрического блока – печи с установленными термопарами.

Основным конструктивным элементом измерительного блока является печь. В зависимости от типа нагревателей устанавливается температурный диапазон измерения. При использовании платинородиевых нагревателей рабочий диапазон температур 25–1500°C, карбидкремниевых – до 1550°C, графитовых – до 2000°C.

Скорость нагрева в печи ДСК может регулироваться в диапазоне 0,1–50 К/мин. Для получения воспроизводимых результатов скорость нагревания должна быть постоянной во всем исследуемом интервале температур.

Путем подачи различных газов в печи поддерживается окислительная (кислород, воздух), инертная (аргон, азот, гелий) или восстановительная (водород, оксид углерода (СО)) среда.

Температуру в печи можно увеличивать, уменьшать или поддерживать постоянной. При этом температура тигля при нагревании будет всегда ниже (при охлаждении – выше) температуры в печи. Разница в температурах тигля и нагревательного элемента является причиной возникновения теплового потока:

$$Q = (S / l) \cdot \lambda_T \cdot (T_{\text{нагр}} - T_{\text{изм}}),$$

где  $Q$  – тепловой поток;  $S$  – площадь сечения теплового потока;  $l$  – длина пути теплового потока;  $\lambda_T$  – коэффициент теплопроводности;  $\Delta T = (T_{\text{нагр}} - T_{\text{изм}})$  – температуры нагревателя и измеряемого образца соответственно.

Для системы, представленной на рис. 8, площади сечения и длины пути тепловых потоков от нагревателя к тиглю с образцом и к тиглю сравнения будут соответственно равны:  $S_{\text{обр}} = S_{\text{сравн}}$  и  $l_{\text{обр}} = l_{\text{сравн}}$ .

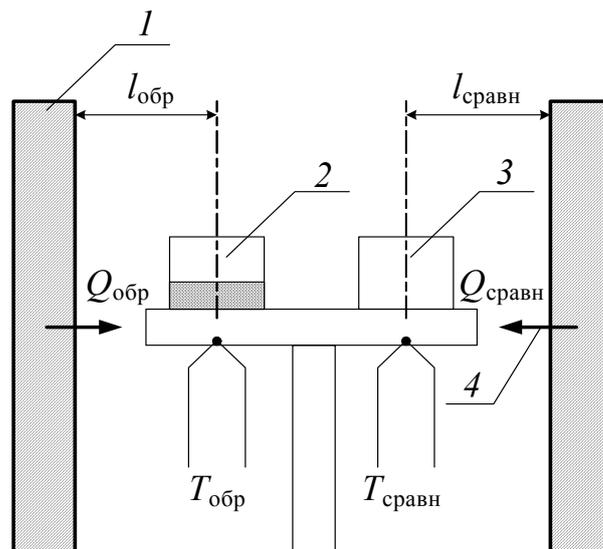


Рис. 8. Схема работы дифференциального сканирующего калориметра:

- 1 – нагреватель (печь) с температурой  $T_{\text{нагр}}$ ;
- 2 – ячейка с исследуемым образцом с температурой  $T_{\text{обр}}$ ;
- 3 – ячейка сравнения с температурой  $T_{\text{сравн}}$ ;
- 4 – тепловой поток

Зависимость мощности теплового потока от температуры, записанная датчиками калориметра, после обработки выводится на экран компьютера и представляет собой термоаналитическую кривую (кривую ДСК). Кривая ДСК представлена на рис. 9.

В результате химических или физических процессов, происходящих в тигле с исследуемым веществом при нагревании, тепловой поток изменяется. Это отражается в появлении пиков на термоаналитической кривой, которые обусловлены протеканием в образце процессов, связанных с выделением или поглощением теплоты (химических реакций, фазовых переходов первого рода) или с резким изменением теплоемкости образца (стеклование, фазовые переходы второго рода).

Для описания пика на кривой ДСК можно использовать следующие характеристические температуры:  $T_{\text{нач}}$ ,  $T_{\text{макс}}$  и  $T_{\text{кон}}$  (рис. 9).

Начальная ( $T_{\text{нач}}$ ) и конечная ( $T_{\text{кон}}$ ) температуры соответствуют пересечению продолженной в область пика базовой линии и касательных, проведенных через точку перегиба. Температуру фазового перехода первого рода определяют по  $T_{\text{нач}}$ , поскольку температура экстремума на кривой в большей степени зависит от конструкции прибора и условий эксперимента.

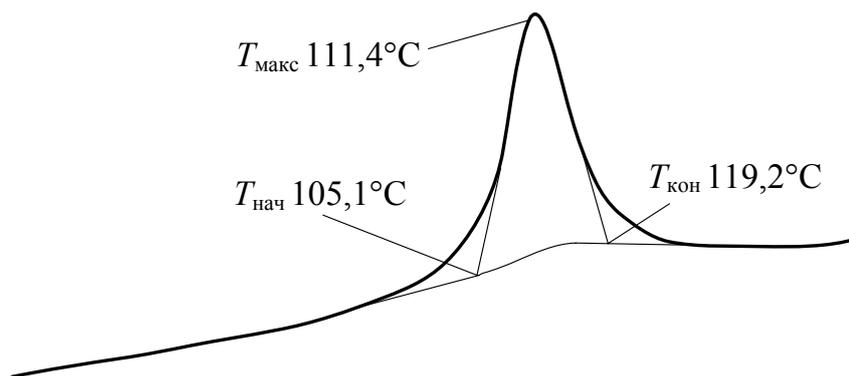


Рис. 9. Определение характеристических температур фазового перехода на кривой ДСК (обозначить кривую ДСК)

Количество выделяющейся или поглощающейся теплоты в результате химической реакции или фазового перехода пропорционально соответствующей площади пика, т. е. площади, ограниченной экспериментальной кривой и базовой линией, на кривой ДСК:

$$\Delta H = \int_{T_{\text{нач}}}^{T_{\text{кон}}} \Delta Q dT.$$

Анализ процессов, протекающих при проведении термического анализа методом ДСК, проводится таким же образом, как и при ДТА, т. е. на основе известных термографических характеристик.

**Выполнение работы.** При подготовке образцов для проведения ДСК используются следующие методы.

Для подготовки порошкообразных образцов небольшое количество пробы твердых поликристаллических материалов берут из разных частей, после чего тщательно перемешивают. Масса образца составляет 2–5 мг (образец взвешивают с точностью не менее  $\pm 0,01$  мг). Порошок равномерно и плотно распределяют в нижней части тигля, степень заполнения должна составлять не более  $1/3$  объема тигля.

Могут использоваться образцы в виде дисков (диск должен полностью покрывать дно тигля) или тонких пластин.

Жидкие образцы помещают в тигель по капле, используя в зависимости от их вязкости тонкую стеклянную палочку, микропипетку или шприц.

Для проведения исследований могут использоваться корундовые либо платиновые тигли. Исследование нестабильных образцов проводится в специальных герметичных тиглях.

При исследовании реакций, сопровождающихся выделением паров воды, например при испарении кристаллизационной воды, используют закрытые тигли с небольшим отверстием в центре крышки.

Рассмотрим последовательность операций при термическом анализе с использованием DSC 404 F3 Pegasus фирмы «Netzsch», измерительный блок которого представлен на рис. 10.

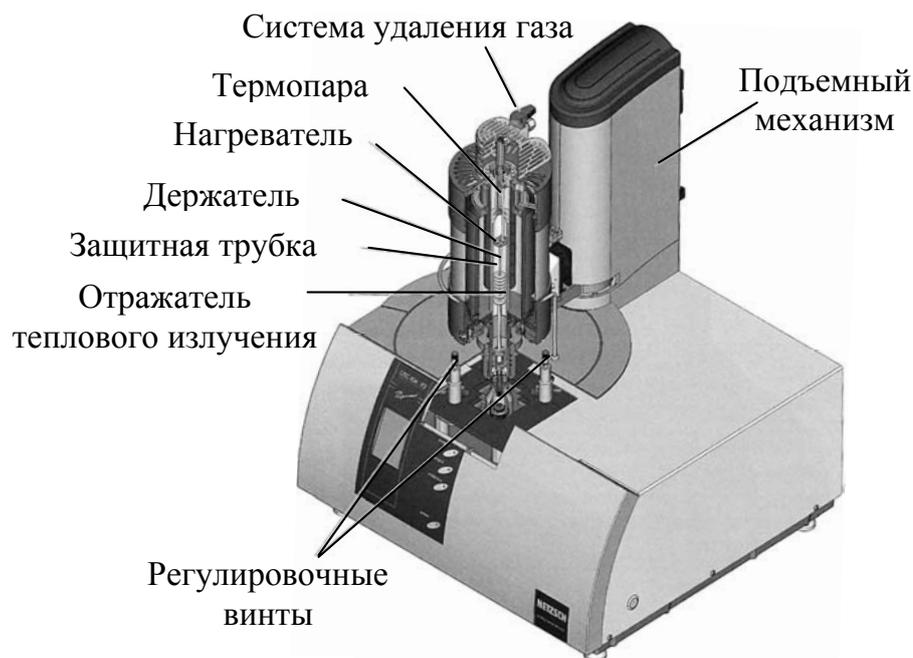


Рис. 10. Измерительный блок DSC 404 F3 Pegasus

1. Включить измерительный блок, термостат и компьютерную систему за 1 ч до начала измерений.

2. Открыть печь:

– на измерительном блоке DSC 404 F3 Pegasus следует нажать кнопки «Open button» + «Safety button» одновременно и поднять печь в крайнее верхнее положение (загорится зеленый светодиод рядом с кнопкой «Open button»);

– для фиксации положения печи необходимо повернуть ее влево или вправо на 30°.

3. Для измерения базовой линии установить пинцетом два пустых тигля. Перед использованием следует протереть тигель и крышку ацетоном или спиртом.

Сопротивление удельному тепловому потоку определяется в первую очередь тиглем, а не образцом, имеющим небольшую массу. Поэтому в качестве образца сравнения используется пустой

тигель. Однако при исследовании образцов с высокой теплоемкостью в тигель сравнения помещают эталон.

4. Нажать кнопки на передней панели прибора «Close button» + «Safety button» одновременно и опустить печь в крайнее нижнее положение (загорится зеленый светодиод рядом с кнопкой «Close button»).

5. Запустить программу для проведения измерений DSC 404 F3.

6. В меню программы задать исходные условия измерений, выбирая последовательно вкладки: «File Menu→New→Measurement Definition→Setup→Header»:

– выбрать тип измерения («Select measurement type») – «Correction».

– задать массу образца («Sample mass») – 0;

– перейти во вкладку «Temperature Program» и задать температурный режим.

7. Во вкладке «Last Items» ввести название файла, в который будут сохранены полученные данные.

8. Нажать кнопку «Measure» – появится окно, в котором будут отображены регулируемые настройки. В появившемся окне для запуска измерений следует нажать следующие кнопки: «Initial Cond.ON», а затем «Start».

9. После проведения измерения базовой линии охладить печь.

10. Открыть печь в соответствии с пунктом 2, извлечь пустой тигель.

11. Подготовленный образец взвесить на аналитических весах с погрешностью  $\pm 0,01$  мг и заполнить тигель.

12. Поместить в держатель тигель с подготовленным образцом и тигель сравнения.

13. Закрыть печь в соответствии с пунктом 4.

14. Для проведения измерения образца с учетом результатов, полученных при измерении базовой линии, следует в программе DSC 404 F3 последовательно перейти по вкладкам: «File Menu→Open».

15. Открыть файл, содержащий данные калибровочных измерений.

16. Перейти по вкладкам: «Measurement Definition→Fast Definition», выбрать тип измерения – «Correction + Sample». Ввести массу образца –  $x$ , мг.

17. Определить все установочные параметры образца, например, можно принять настройки коррекции измерений («Define

sample settings e. g. to accept the settings from the correction measurement»). Для этого установить галочку рядом с пунктом «Get these properties from just opened measurement».

18. Определить название файла, в который будут записаны результаты измерений.

19. Нажать кнопку «Measure» и далее выполнить действия в соответствии с пунктом 8. Результаты исследований через регистрирующие приборы передаются на компьютер.

20. После проведения измерений для обработки кривой ДСК и анализа полученных данных запустить программу NETZSCH Proteus Analysis, при использовании которой определяют температуру и тепловой эффект химических реакций и фазовых переходов, рассчитывают удельную теплоемкость.

Экспериментальные кривые представляют собой зависимость теплового потока от температуры, т. е. эндо- и экзотермические эффекты регистрируются в единицах энергии.

Анализ процессов, протекающих при выполнении термического анализа методом ДСК, проводится таким же образом, как и при ДТА (подраздел 1.3).

## 2. РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

---

### 2.1. Общие сведения

Рентгенофазовый анализ (РФА) относится к дифракционным методам анализа. Дифракционные методы основаны на рассеянии излучения или потока частиц без изменения их энергии, т. е. на упругом рассеянии.

В технологии неорганических материалов дифракционные методы анализа используются главным образом для определения состава кристаллических фаз, присутствующих в природных и синтезируемых материалах (керамике, ситаллах, вяжущих материалах, сырьевых материалах и продуктах неорганического синтеза).

С помощью рентгенофазового анализа исследуется качественный и количественный составы материалов, определяются параметры элементарной ячейки кристаллических веществ, рассматриваются твердые растворы и превращения, которые происходят в материалах при термической обработке.

*Рентгеновские лучи* представляют собой одну из форм электромагнитного излучения, возникающего при бомбардировке металлического анода потоком электронов. Рентгеновское излучение характеризуется большой проникающей способностью, поскольку имеет малую длину волны (0,1–0,5 нм).

Применение рентгеновского излучения для исследования кристаллических веществ основано на том, что его длина волны соизмерима с расстоянием между атомами в решетке кристаллического вещества, которая является для него природной дифракционной решеткой. Рассеянные различными атомами лучи интерферируют. Явление интерференции рассеянных лучей приводит к такому же результату, какой дало бы зеркальное отражение лучей от атомных плоскостей кристалла (рис. 11).

Усиление интенсивности отраженных рентгеновских лучей в результате интерференции наблюдается, если разность хода между параллельными лучами равна целому числу волн.

Отраженные лучи распространяются в единой фазе (интенсивность возрастает), если соблюдается уравнение Вульфа – Брегга:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_i \cdot \sin \Theta,$$

где  $n$  – целое число (порядок отражения);  $\lambda$  – длина волны рентгеновских лучей, нм;  $d_i$  – межплоскостное расстояние (расстояние между двумя соседними плоскостями данного семейства параллельных плоскостей в кристалле), нм;  $\Theta$  – угол скольжения пучка лучей на атомную плоскость, град.

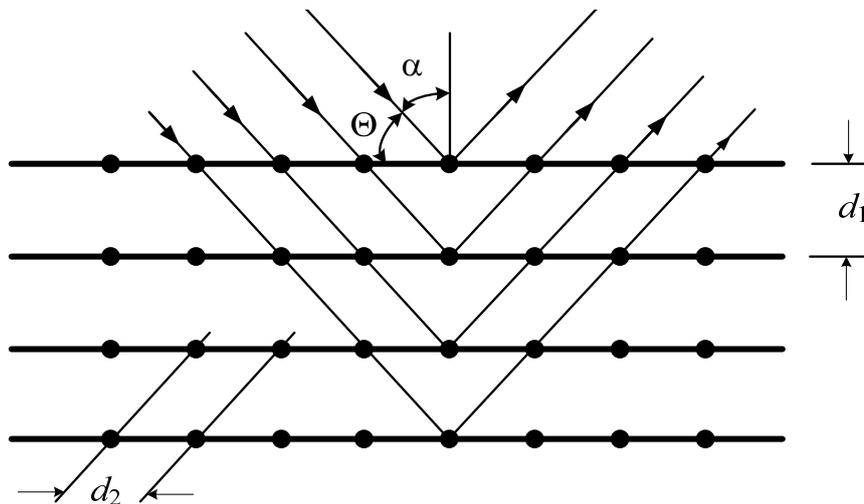


Рис. 11. Отражение рентгеновских лучей от атомных плоскостей кристалла:  
 $\Theta$  – угол скольжения (брегговский угол);  
 $\alpha$  – угол падения;  $d_1, d_2$  – межплоскостные расстояния

При изменении угла скольжения, когда уравнение Вульфа – Брегга не соблюдается, отраженные лучи распространяются в разных фазах и гасят друг друга.

Рентгеновская дифракционная картина от поликристаллического вещества является суммой дифракционных картин от отдельных кристалликов, хаотически расположенных относительно друг друга. Каждый кристаллик характеризуется набором семейств параллельных атомных плоскостей с межплоскостными расстояниями  $d_1, d_2, \dots, d_n$ .

Для возникновения дифракционного максимума необходимо, чтобы все параллельные плоскости данного семейства с межплоскостным расстоянием  $d_i$  располагались под углом  $\Theta_i$  по отношению к первичному пучку рентгеновских лучей.

Каждое кристаллическое вещество определяется своей дифрактограммой или набором значений межплоскостных расстояний и интенсивностью соответствующих максимумов. В смеси нескольких веществ каждое из них дает собственную рентгеновскую

дифракционную картину независимо от других. Следовательно, дифрактограмма смеси кристаллических веществ представляет собой сумму дифрактограмм всех компонентов.

Задачей качественного рентгенофазового анализа является определение (идентификация) вида кристаллических фаз, содержащихся в исследуемом материале. Анализ основан на том, что каждое кристаллическое соединение дает специфическую рентгенограмму с определенным набором дифракционных максимумов. Межплоскостные расстояния для большинства кристаллических веществ установлены, и эталонные рентгенограммы приводятся в справочной литературе.

## 2.2. Проведение качественного рентгенофазового анализа неорганических веществ

Рентгенофазовый анализ выполняется на дифрактометрах общего назначения типа ДРОН-2, ДРОН-3, дифрактометре фирмы «Bruker AXS» (Германия) марки D8 ADVANCE и др. Все установки для рентгенофазового анализа включают в себя две основные части: устройство для генерации первичных рентгеновских лучей и устройство для регистрации рентгеновских лучей, отраженных от исследуемого образца.

Рентгеновские лучи получают с помощью рентгеновских трубок, внутри которых поддерживается разряжение (рис. 12). Находящийся в рентгеновской трубке катод в виде спирали из вольфрамовой проволоки при пропускании через него электрического тока накаливается и испускает электроны, которые ускоряются под воздействием приложенной к электродам разности потенциалов порядка

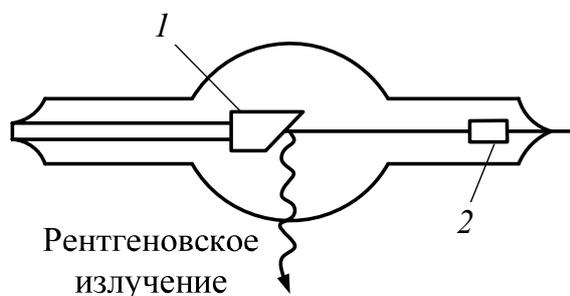


Рис. 12. Схема рентгеновской трубки:  
1 – анод; 2 – катод

20–50 кВ и бомбардируют поверхность анода. Он выполняется из различных металлов (меди, железа, кобальта и др.).

Анод служит источником рентгеновских лучей, и длина волны рентгеновского излучения зависит от

материала, из которого он выполнен. Чаще всего используется медный анод.

Энергия первичных электронов достаточна для выбивания 1-го электрона (K-оболочка меди). Электроны с внешних орбиталей (2p или 3p) немедленно переходят на освободившееся место, т. е. на внутренний 1s-уровень (рис. 13).

Выделяющаяся при этом энергия испускается в виде рентгеновского излучения. Энергия такого перехода – строго фиксированная величина.

Для меди возможны два типа переходов:  $2p \rightarrow 1s$  ( $K_\alpha$ -излучение;  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) и  $3p \rightarrow 1s$  ( $K_\beta$ -излучение;  $\lambda = 1,3922 \text{ \AA}$ ). Переходы первого типа происходят гораздо чаще, поэтому  $K_\alpha$ -излучение более интенсивное. Для первичного рентгеновского луча отфильтровывают лучи с другими длинами волн, оставив лишь  $K_\alpha$ -излучение. Для монохроматизации рентгеновского излучения используются фильтры, поглощающие  $K_\beta$ -излучение.

При использовании железного анода  $K_\alpha$ -излучение соответствует длине волны  $1,936 \text{ \AA}$ .

Регистрация квантов рентгеновского излучения осуществляется сцинтилляционным счетчиком. В счетчике используется способность активированного таллием кристаллического иодида натрия образовывать при взаимодействии с рентгеновским излучением фотоэлектроны, которые при прохождении через это вещество ионизируют большое количество атомов. Затем атомы возвращаются в стабильное состояние и испускают ультрафиолетовое или видимое излучение.

В дифрактометрах регистрация дифракционной картины производится последовательно во времени. На рис. 14 представлена схема дифрактометра ДРОН-3.

Генераторное устройство 1 создает разность потенциалов между электродами рентгеновской трубки 2 в пределах от 20 до 60 кВ. Рентгеновские лучи, пройдя через диафрагму 3 первичного пучка и счетчика, отражаются от поверхности плоского образца 4 и попадают в счетное устройство 7, где преобразуются в излучение видимой области спектра. Образец находится в центре окружности постоянного радиуса б, по которой движется счетчик.

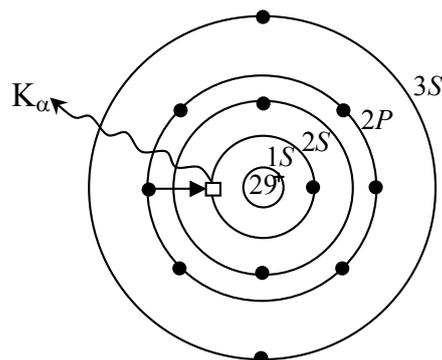


Рис. 13. Возникновение  $CuK_\alpha$ -излучения

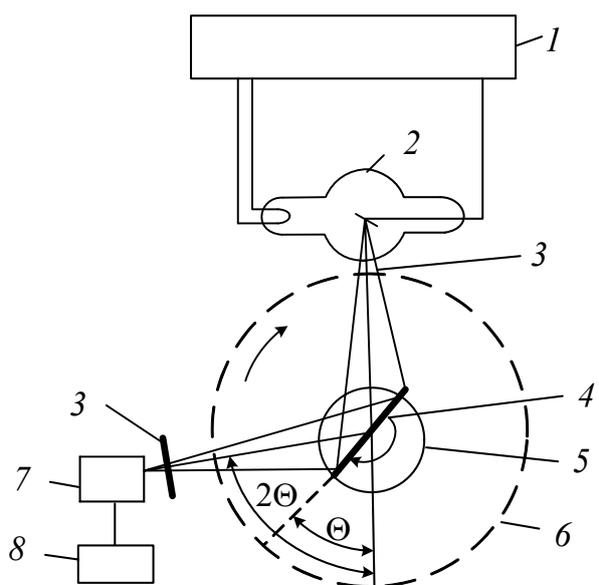


Рис. 14. Принципиальная схема дифрактометра ДРОН-3:  
 1 – генераторное устройство;  
 2 – рентгеновская трубка; 3 – диафрагма;  
 4 – образец; 5 – гониометр;  
 6 – окружность, по которой движется счетчик; 7 – счетчик; 8 – регистрирующее устройство

ву его квантов и записывает их на диаграммную ленту.

В современных дифрактометрах, например дифрактометре «Bruker AXS» марки D8 ADVANCE, используется вертикальный  $\Theta$ – $\Theta$  гониометр. В этом случае рентгеновская трубка и детектор подвижные, а образец в течение всего измерения остается в горизонтальном положении (рис. 15).

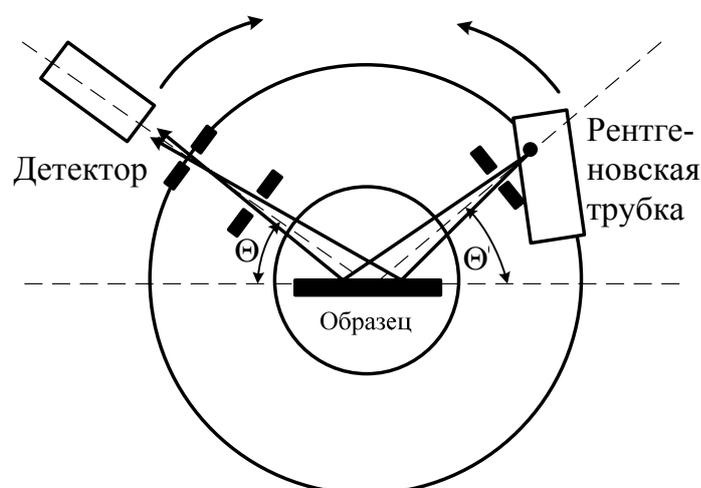


Рис. 15. Схема съемки рентгенограмм при  $\Theta$ – $\Theta$  гониометре

Для того чтобы фиксировать отраженный рентгеновский луч, угловая скорость вращения счетчика должна в два раза превышать угловую скорость вращения образца. Следовательно, если образец поворачивается на некоторый угол  $\Theta$ , то угол поворота счетчика 7 составляет  $2\Theta$ .

Измерение углов поворота осуществляется с помощью гониометра 5. Регистрирующее устройство 8 показывает значение интенсивности отраженного рентгеновского излучения пропорционально количеству его квантов и записывает их на диаграммную ленту.

Для того чтобы фиксировать отраженный рентгеновский луч, угловая скорость вращения счетчика должна в два раза превышать угловую скорость вращения образца. Следовательно, если образец поворачивается на некоторый угол  $\Theta$ , то угол поворота счетчика 7 составляет  $2\Theta$ .

Это позволяет проводить анализ не только твердых образцов и спрессованных порошков, но и рыхлых порошков, жидкостей.

При исследовании неорганических материалов методом РФА используются порошки данных материалов.

Может проводится также анализ поверхностного слоя монокристаллических образцов.

Независимо от принципиальной схемы дифрактометра рентгенограмма записывается в координатах  $I - 2\Theta$ , где  $I$  – интенсивность дифракционных максимумов;  $\Theta$  – угол, который образует рентгеновский луч с атомной плоскостью кристалла, град.

**Выполнение работы.** Для проведения анализа исследуемое вещество (~1 г) измельчают в агатовой ступке до прохождения через сито № 0063. Небольшое количество порошка набивают в кювету из органического вещества и осторожно уплотняют. Поверхность порошка сглаживают с краями кюветы. Избыток материала срезают скальпелем. Кювету с порошком вставляют в держатель образца рентгеновской установки и производят снятие дифрактограммы.

Съемку рентгенограмм проводят на установке ДРОН-3 либо дифрактометре «Bruker AXS» марки D8 ADVANCE.

В процессе съемки узкий пучок рентгеновских лучей с известной длиной волны направляется на медленно вращающийся образец.

Ориентировка кристаллов в таком образце произвольная, но некоторые из них будут удовлетворять правилу Вульфа – Брегга. В результате на диаграмме фиксируется усиление интенсивности излучения (пик, или дифракционный максимум). Так как кристаллы обычно содержат несколько серий плоскостей со строго определенными расстояниями между ними, то на их дифрактограмме в координатах  $I - 2\Theta$  отмечается ряд пиков определенной интенсивности, характерных для данного вещества.

Из уравнения Вульфа – Брегга определяют межплоскостное расстояние  $d_i$ , Å:

$$d_i = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot \sin \Theta}$$

При рентгеновском излучении с использованием медного анода  $\lambda = 1,54$  Å, тогда  $d_i = 0,77 / \sin \Theta_i$  (порядок отражения  $n = 1$ ).

При расшифровке рентгенограмм определяют углы отражения  $\Theta_i$  (нельзя забывать, что на шкале приведены значения  $2\Theta_i$ ), которые соответствуют дифракционным максимумам на рентгенограмме. Затем по формуле  $d_i = 0,77 / \sin \Theta_i$  рассчитывают  $d_i$  и определяют относительные интенсивности дифракционных максимумов.

Результаты обработки рентгенограммы записывают по форме табл. 3 и наносят на рентгенограмму по образцу рис. 16.

Таблица 3

**Результаты обработки рентгенограммы**

| Номер линии | $2\Theta_i, ^\circ$ | $\Theta_i, ^\circ$ | $\sin\Theta_i$ | $d_i, \text{Å}$ | $I_{\text{отн}}$ | $d_{\text{этал}}, \text{Å}$ | Кристаллическая фаза |
|-------------|---------------------|--------------------|----------------|-----------------|------------------|-----------------------------|----------------------|
|             |                     |                    |                |                 |                  |                             |                      |
|             |                     |                    |                |                 |                  |                             |                      |

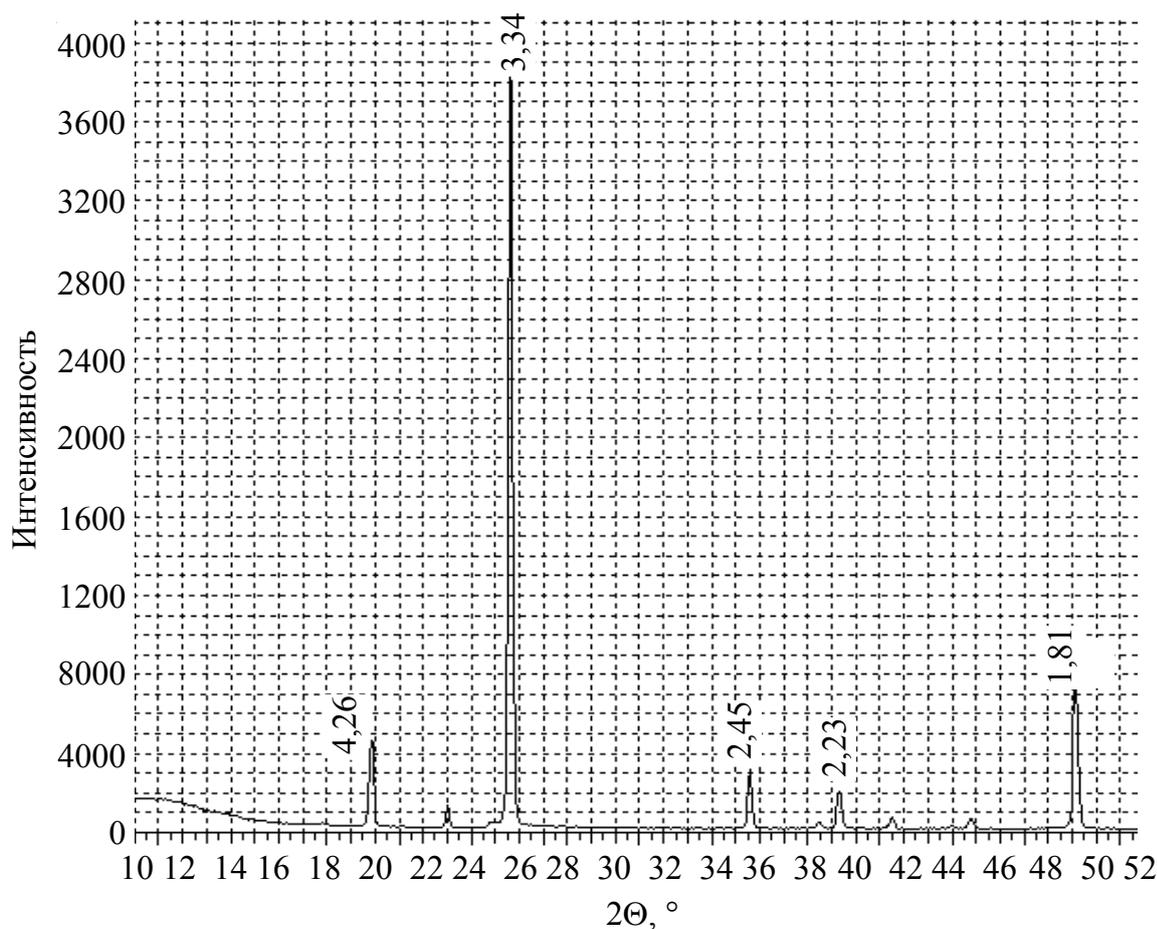


Рис. 16. Рентгенограмма анализируемого вещества

Относительная интенсивность дифракционных максимумов  $I_{\text{отн}}$ , принадлежащих определенной кристаллической фазе, рассчитывается путем сравнения с интенсивностью самого высокого дифракционного максимума. Для рентгенограммы образцов сложного фазового состава указываются максимумы, имеющие 100%-ную интенсивность.

Для проведения качественного фазового анализа данные по межплоскостным расстояниям  $d_i$  наиболее интенсивных дифрак-

ционных максимумов сравниваются с данными эталонов, приведенных в приложении 2. При совпадении не менее пяти значений межплоскостных расстояний на анализируемой рентгенограмме со справочными данными конкретного кристаллического вещества можно сделать вывод о том, что в анализируемой пробе содержится именно эта кристаллическая фаза. Результаты анализа записываются в табл. 3.

При сравнении значений  $d_i$  на полученной и эталонной рентгенограммах следует иметь в виду, что в определенных пределах ( $\pm 1\%$ ) они могут отличаться друг от друга, так как данные в картотеке приводятся для чистых веществ, а в многофазных смесях возможно образование твердых растворов, что изменяет межплоскостные расстояния. Интенсивность дифракционных максимумов на рентгенограмме также может меняться в зависимости от состава смеси, размера кристаллов, условий съемки.

Чувствительность качественного фазового анализа определяется минимальным количеством фазы, которое можно определить в многофазных композициях (от 10 до 1%). Она снижается, если имеются дефекты кристаллов, если определяемая фаза представляет собой твердый раствор.

Если в образце присутствует несколько кристаллических фаз, то рентгенограмма является результатом наложения дифракционных картин от всех этих фаз. Наиболее сильные линии рентгенограммы могут принадлежать разным фазам. Определение фазового состава поликристаллической пробы проводится последовательно. Сначала на рентгенограмме выделяются дифракционные максимумы, относящиеся к первой кристаллической фазе (они отмечаются условными обозначениями), затем расшифровка ведется по оставшимся дифракционным максимумам. Для более точного фазового анализа необходимо знать химический состав образца, что уменьшает число возможных кристаллических фаз.

## 3. ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

---

### 3.1. Общие сведения

Электронно-микроскопическое исследование неорганических веществ и материалов применяется для изучения особенностей их структуры и фазового состава.

Понятие структуры описывает широкий спектр деталей. Выделяют четыре масштабных уровня структуры – макроструктуру, мезоструктуру, микроструктуру и наноструктуру.

К *макроуровню* относят особенности, видимые невооруженным глазом, размером от одного миллиметра до метров. Примерами макроструктурных деталей являются крупные поры, инородные включения и трещины, появляющиеся при усадке материала.

Понятие *мезоструктуры* введено для описания особенностей, размер которых находится на пределе возможностей невооруженного глаза (0,2–1 мм). Для изучения данного уровня применяется оптическая микроскопия (степень увеличения до  $10^3$ ).

Понятие *микроструктуры* охватывает детали, размер которых лежит в пределах от одного до ста микрон. К этому структурному уровню относятся микрзерна и частицы, расстояние между частицами, микротрещины и микропоры. Именно этот уровень структуры вызывает наибольший интерес ученых и инженеров. Для изучения микроструктуры используется растровая и просвечивающая электронная микроскопия, а также атомно-силовая микроскопия.

Термин *наноструктура* относится к деталям субмикронного размера. Им описываются ширина межзеренных границ, зерна на начальной стадии кристаллизации, области существования локального порядка в аморфных телах. Изучение наноуровня требует увеличения  $10^9$  и проводится методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, сканирующей туннельной микроскопии.

В электронном микроскопе используется электронный луч, длина волны которого в 100 000 раз короче длин волн видимого света. Это обеспечивает возможность получения гораздо большего увеличения, чем в случае оптической микроскопии. Длина волны  $\lambda$ , нм, электронного луча определяется из уравнения

$$\lambda = 0,0388 / V^{1/2},$$

где  $V$  – ускоряющее напряжение, В (от 5 до 200 кВ).

Современные электронные микроскопы высокого разрешения позволяют получать увеличение до 200 000 раз, наблюдать распределение атомов в кристаллических решетках.

В *просвечивающей электронной микроскопии* (ПЭМ) изображение формируется в результате прохождения электронного пучка через прозрачный для электронов образец.

В результате взаимодействия пучка первичных электронов с поверхностью образца может возникнуть вторичная электронная эмиссия. В этом случае для получения информации об исследуемых объектах используется *сканирующая (растровая) электронная микроскопия* – СЭМ (или РЭМ), позволяющая получать изображения объектов в результате регистрации потока вторичных электронов.

Основное различие принципов работы просвечивающего и растрового электронных микроскопов связано со способом сбора данных и формированием изображения. Как и в оптическом, в просвечивающем электронном микроскопе информация со всех точек изображения собирается одновременно, а увеличенное изображение фокусируют при помощи линз. В растровом электронном микроскопе информация собирается последовательно для каждой точки по мере движения первичного пучка электронов.

**Физические основы электронной микроскопии.** При облучении поверхности образцов сфокусированным пучком электронов – зондом – возникает ряд эффектов. Зона взаимодействия электронного пучка с образцом называется также зоной возбуждения и в поперечном сечении имеет вид, приведенный на рис. 17. Зона возбуждения, в свою очередь, может быть разделена на области в зависимости от основного продукта взаимодействия. В каждой области возникает один из основных сигналов, который может быть зарегистрирован специальными детекторами.

К основным регистрируемым сигналам относятся:

- электронные – в этом случае регистрируют электроны, которые образовались в зоне возбуждения. Это могут быть электроны первичного пучка или материала образца (вторичные электроны);
- фотонные – регистрируются кванты испущенного из зоны возбуждения излучения: в рентгеновском (характеристическое и тормозное излучения) и оптическом (катодоллюминесценция) диапазонах.

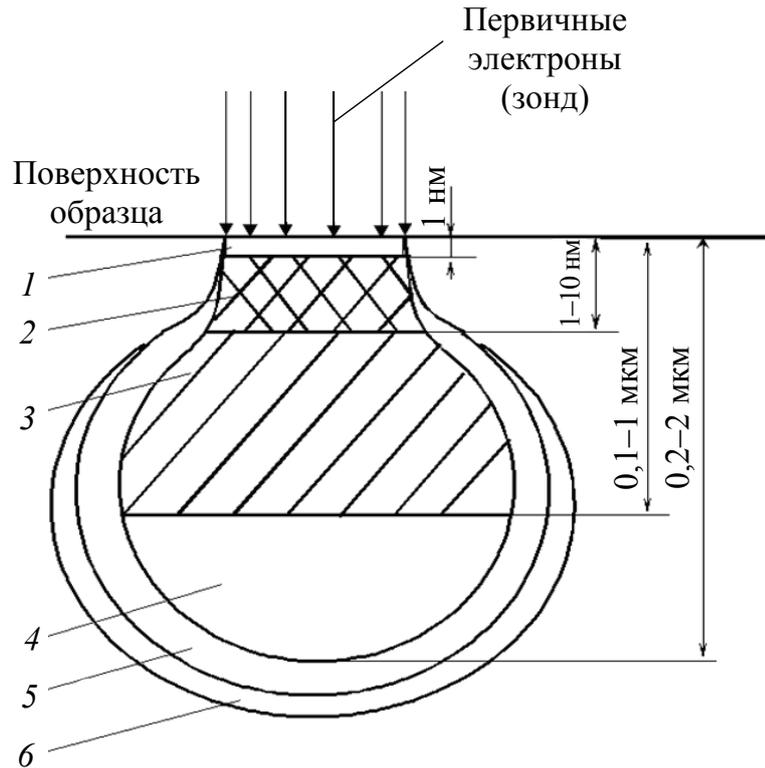


Рис. 17. Области сигналов и пространственное разрешение при облучении поверхности объекта потоком электронов.  
 Области генерации: 1 – оже-электронов; 2 – вторичных электронов; 3 – отраженных электронов; 4 – характеристического рентгеновского излучения; 5 – тормозного рентгеновского излучения; 6 – флуоресценции

*Отраженные электроны* образуются при рассеивании первичных электронов на большие углы (до  $90^\circ$ ). Первичные электроны взаимодействуют с атомами образца, поэтому теряют свою энергию. Исходная энергия электронов пучка – 10–30 кэВ, а энергия отраженных электронов составляет около 50 эВ. Количество отраженных электронов возрастает с ростом атомного номера. На этом основано получение изображения при регистрации отраженных электронов, однако разрешающая способность РЭМ небольшая (порядка сотен нанометров).

Если образец достаточно тонкий, то часть электронов первичного пучка может проходить сквозь образец. *Прошедшие электроны* используются для создания изображения в просвечивающей электронной микроскопии.

*Вторичные электроны.* Первичные электроны, проникающие в образец, взаимодействуют с электронами внешних оболочек атомов образца, передавая им часть своей энергии. Происходит

ионизация атомов образца, а высвобождающиеся в этом случае электроны покидают образец и регистрируются в виде вторичных электронов с энергией 50 эВ. Глубина слоя, дающего вторичные электроны, составляет 1–10 нм. Вторичные электроны обеспечивают максимальную в сравнении с другими сигналами разрешающую способность – порядка 5–10 нм. Поэтому они являются в РЭМ главным источником информации для получения изображения поверхности объекта.

Основным параметром, определяющим выход вторичных электронов, является угол падения пучка первичных электронов на поверхность объекта. Изменения наклона микроучастков поверхности вызывают резко выраженные изменения в выходе вторичных электронов. Этот эффект используется для получения информации о топографии поверхности.

Избыточная энергия атома может быть передана электрону, лежащему на внешних электронных оболочках, который в результате вылетает из атома. Такие электроны называются *оже-электронами*. Это тип вторичных электронов с низкой энергией (порядка единиц электронвольт). Энергия выхода оже-электрона зависит от номера химического элемента, из оболочки которого он был выбит. Это важное свойство используют для оценки химического состава тонкого поверхностного слоя материала (оже-спектроскопия).

Электрон пучка с высокой энергией может претерпевать торможение в кулоновском поле атома. Потеря энергии электронного пучка при таком торможении преобразуется в квант рентгеновского излучения, которое называется *тормозным рентгеновским излучением*. Оно образует непрерывный спектр с энергией от нуля до энергии электронов пучка (фон).

Электрон, обладающий достаточно высокой энергией, при взаимодействии с атомом может вызвать освобождение электрона с внутренних оболочек, оставляющее атом ионизированным в высокоэнергетическом состоянии. Такое состояние атома является неустойчивым, поэтому далее происходит заполнение вакансии электроном одного из вышележащих уровней энергии атома. Выделяющаяся при этом энергия может быть испущена в виде кванта характеристического рентгеновского излучения. Регистрация данного излучения позволяет проводить *рентгеноспектральный микроанализ* – качественный и количественный элементный анализ исследуемых образцов.

## 3.2. Просвечивающая электронная микроскопия

Для проведения исследований методом ПЭМ используют просвечивающие электронные микроскопы. Как видно из рис. 18, изображение формируется в результате прохождения пучка электронов через анализируемый образец. При этом используются быстрые электроны, для получения которых в современных моделях микроскопов применяют ускоряющее напряжение порядка 100–200 кВ.

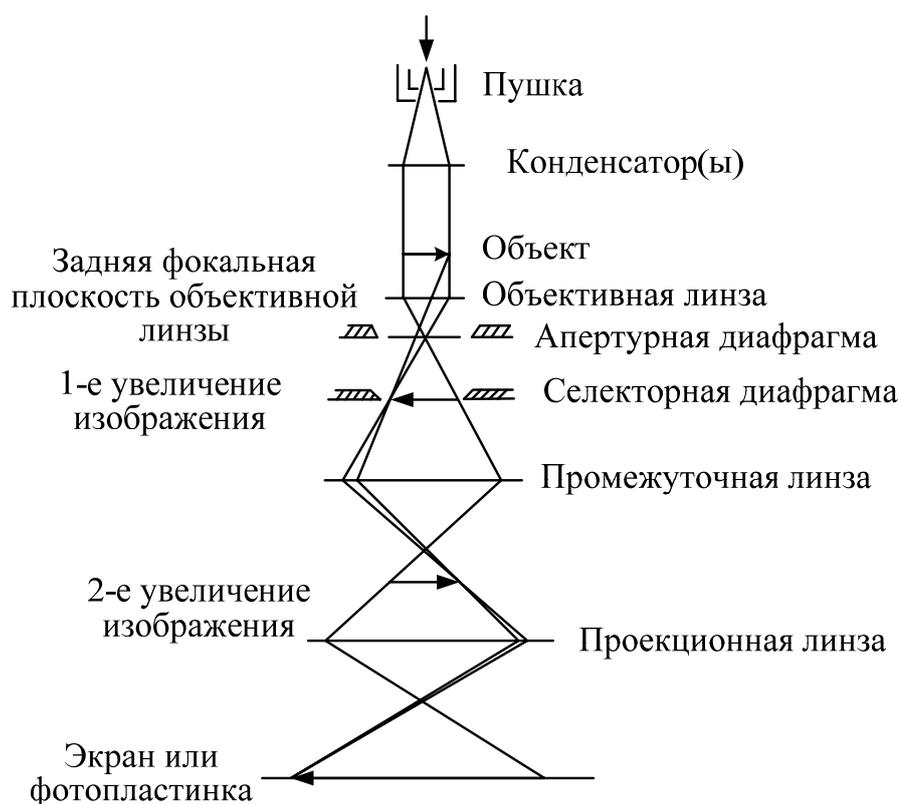


Рис. 18. Принципиальная схема просвечивающего электронного микроскопа

Источником электронов является нагретая вольфрамовая нить, создающая пучок электронов с плотностью тока до  $5 \times 10^4 \text{ А/м}^2$ . Могут использоваться также кристаллы гексаборида лантана ( $\text{LaB}_6$ ).

Электроны испускаются электронной пушкой, установленной в верхней части колонны просвечивающего электронного микроскопа. Внутри колонны путем откачки воздуха поддерживается высокий вакуум. Испускаемые пушкой электроны ускоряются в трубке ускорителя, проходят через линзы осветителя, после чего попадают на образец.

После прохождения через образец электронов в объективной линзовой системе формируется изображение. Затем проекционная линза создает увеличенное изображение. В итоге изображение, формируемое на флюоресцентном экране, можно увидеть через окошко камеры наблюдения. Оно может быть записано на фотопленку в фоторегистрирующей камере либо выведено на экран монитора компьютера.

*Подготовка образцов для просвечивающей микроскопии.* Для проведения исследований в просвечивающем электронном микроскопе необходимо иметь образцы толщиной не более 0,2 мкм, так как электроны легко поглощаются веществом. Это создает трудности при приготовлении образцов. Могут быть использованы следующие методы получения тонких пленок или ультратонких срезов: механическая обработка, электрохимическое травление, ионное травление, напыление покрытия. Однако при использовании таких способов возможно нарушение структуры материала.

При исследовании неорганических веществ и материалов используют *метод реплик*. Он заключается в получении отпечатка (реплики) с исследуемой поверхности, с высокой точностью воспроизводящего ее топографию. Схема приготовления реплики методом напыления показана на рис. 19.

Для снятия реплики используют опытный образец объемом не менее 1 см<sup>3</sup>. Для более четкого выявления структуры материала свежий скол подвергают травлению химическими реагентами. Из-за разной скорости растворения различных компонентов структуры формируется рельеф поверхности образцов. После травления скол тщательно промывают и высушивают. На скол исследуемого образца наносят в вакууме при испарении углерод, который образует удерживающий слой в виде тонкой сплошной пленки. Угольная пленка не дает собственной структуры. Затем для повышения контрастности углеродную пленку оттеняют,

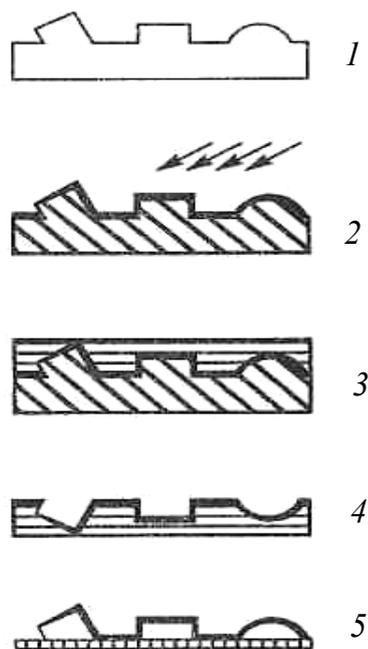


Рис. 19. Схема получения реплики:  
 1 – свежий скол;  
 2 – напыление углерода и металла; 3 – нанесение желатина; 4 – отделение реплики с желатином; 5 – реплика на несущей сеточке

напыляя под углом 20–45° к поверхности слой тяжелого металла (платина, хром). Косое напыление тяжелого металла обеспечивает более интенсивное оседание его на соответствующих сторонах выступов и менее интенсивное на впадинах и противоположных сторонах выступов.

Неодинаковая толщина такой пленки металла вызывает разное поглощение проходящих электронов, что влияет на яркость изображения и создает контраст.

Полученную пленку отделяют от образца с помощью 10%-ного раствора желатина. При сушке желатин образует прозрачную пленку, которая отделяется от образца вместе с репликой. Затем пленку помещают в воду. При растворении желатина на поверхности воды остается угольно-платиновая пленка-реплика, которую помещают на несущую сеточку и переносят в объектодержатель электронного микроскопа.

Метод реплик дает удовлетворительные результаты при величине структурных элементов не менее 10 нм. Рассматривая изображение поверхности образца на электронном микроскопе, выбирают наиболее характерные участки структуры.

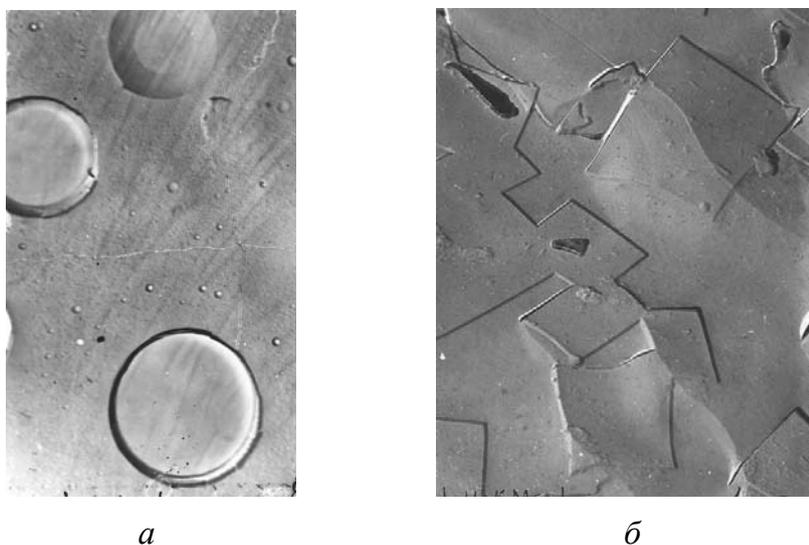


Рис. 20. Микроструктура ситалла (*а*) и ликвирующего стекла (*б*) по данным просвечивающей электронной микроскопии

На рис. 20 представлены ЭМ-снимки, полученные с помощью электронного ПЭМ. Структура ситалла представляет собой сочетание аморфной и кристаллической фазы с размерами кристаллов порядка 1 мкм. На ЭМ-снимках заглуженного стекла выявлены ликвационные капли размером 0,8–1,2 мкм.

### 3.3. Сканирующая (растровая) электронная микроскопия

Сканирующий электронный микроскоп состоит из электронной пушки и системы магнитных линз. В СЭМ (РЭМ) сфокусированный пучок электронов отклоняют с помощью магнита и сканируют по поверхности образца, подобно пучку электронов, пробегающих строку за строкой на экране телевизионной трубки. При этом выделяются вторичные электроны, возникающие в результате взаимодействия сканирующего пучка электронов с поверхностью твердого тела.

На рис. 21 представлена схема сканирующего (растрового) электронного микроскопа.

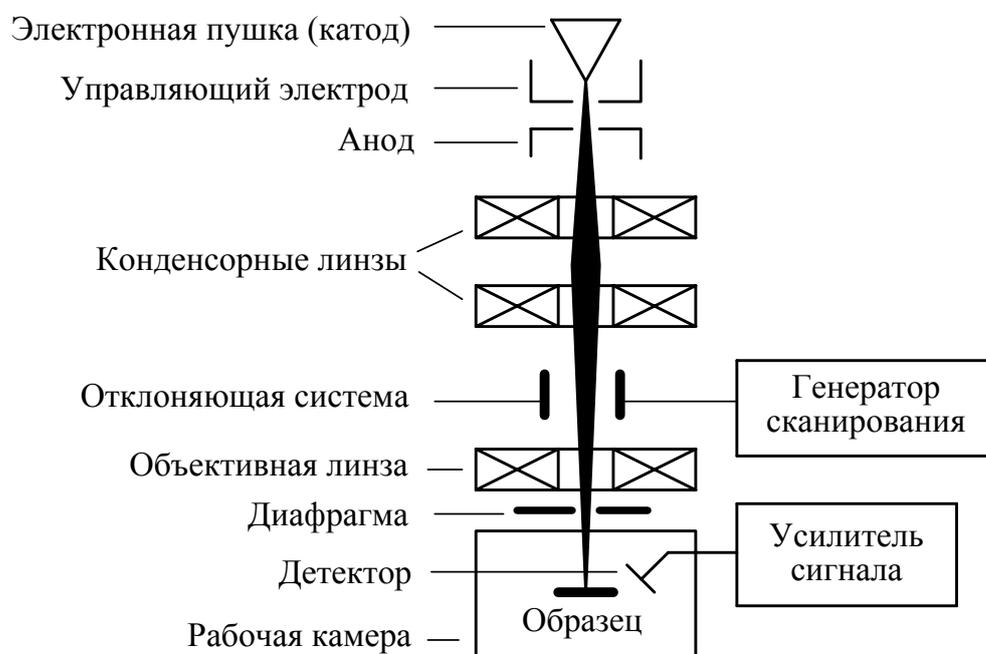


Рис. 21. Схема сканирующего электронного микроскопа

Источником электронов служит тонкая вольфрамовая нить, нагреваемая пропускаемым через нее электрическим током до очень высокой температуры. Стекающие с ее острия электроны проходят через цилиндр электронной пушки, на который подается отрицательное напряжение (от 5 до 50 кВ), и сжимаются в узкий пучок. Благодаря большой разности потенциалов между катодом, которым служит цилиндр электронной пушки, и анодом поток электронов получает большое ускорение. Быстро летящие электроны попадают в магнитное поле первой конденсорной электромагнитной линзы

и сжимаются в плотный поток, который фокусируется на участок образца при использовании объективной электромагнитной линзы. С помощью этой линзы можно менять диаметр электронного зонда.

Отклоняющая система (система сканирования) развертывает зонд по заданной площади на объекте. При взаимодействии электронов зонда с объектом возникает несколько видов вторичных продуктов взаимодействия, сигналы от которых могут регистрироваться соответствующими детекторами.

После преобразования и усиления эти сигналы визуализируются с помощью персонального компьютера. Развертка изображения в мониторе персонального компьютера производится синхронно с разверткой электронного зонда в сканирующем электронном микроскопе, и на экране монитора наблюдается увеличенное изображение объекта.

Разрешающая способность СЭМ определяется: площадью сечения или диаметром зонда, контрастом, создаваемым образцом и детекторной системой, областью генерации сигнала в образце. В современных СЭМ достигнуто высокое совершенство компонентов конструкции, что позволило уменьшить диаметр зонда до 5–10 нм.

Технические возможности СЭМ.

1. Растровый электронный микроскоп позволяет непосредственно исследовать большие площади поверхностей на массивных образцах в широком диапазоне увеличений – от 10 до 50 000 и выше с достаточно высоким разрешением. При этом не требуется, как для ПЭМ, выполнения сложных и длительных операций по изготовлению реплик.

2. На СЭМ можно исследовать общий характер структуры всей поверхности объекта при малых увеличениях и детально изучить любой интересующий исследователя участок при больших увеличениях.

3. СЭМ имеет большую глубину фокуса, что позволяет наблюдать объемное изображение структуры с возможностью ее количественной оценки (рис. 22).

Создаются условия прямого изучения структуры поверхностей с сильно развитым рельефом, например изломов. СЭМ обеспечивает широкие возможности для изучения структуры материалов как монолитных, так и порошковых. Большая глубина фокуса РЭМ позволяет отчетливо и одновременно наблюдать частицы порошка, сильно отличающиеся размерами, например, с радиусом частиц 0,05 мкм и 1 мм.

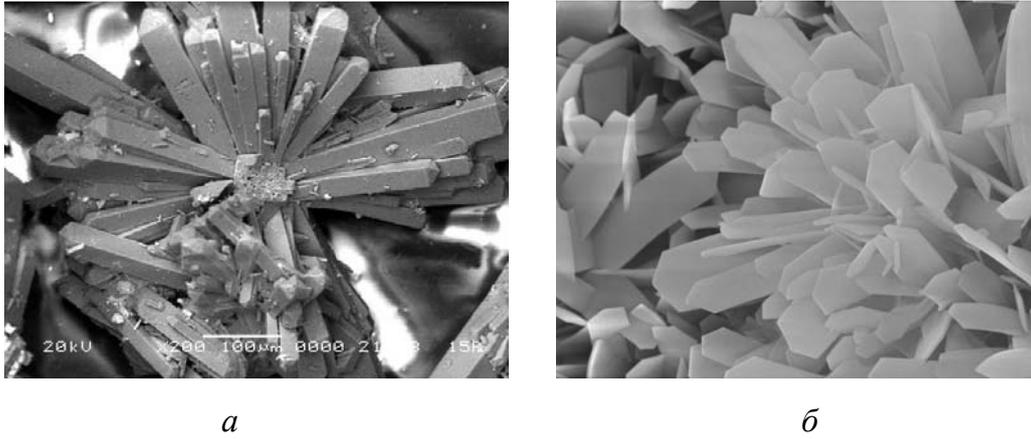


Рис. 22. Микрофотографии гипса (а) и тоберморита (б), полученные с помощью РЭМ

4. В настоящее время для СЭМ может быть использовано до 60 приставок различного функционального назначения. Обычно СЭМ снабжены микроанализаторами химического состава, что позволяет проводить электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ (РСМА).

### 3.4. Электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ

Электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) позволяет провести локальный качественный и количественный элементный анализы исследуемых образцов. Как показано выше (рис. 17), одним из сигналов, возникающих в результате воздействия пучка электронов на образец, является *характеристическое рентгеновское излучение*. Эмиссия рентгеновского излучения происходит в результате бомбардировки электронами поверхности образца. При этом для возбуждения рентгеновского спектра используют пучок электронов

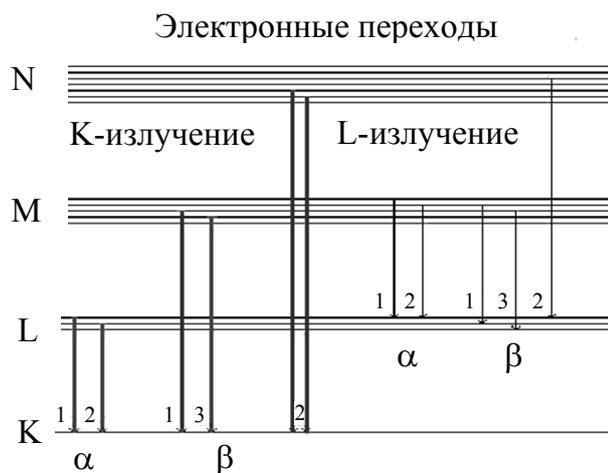


Рис. 23. Обозначение рентгеновских линий

с энергией 10–30 кэВ и диаметром 1–2 мкм (анализ в «точке») или сканирующий электронный пучок – растр – размером от 10×10 до 500×500 мкм (анализ участка поверхности).

Энергия или длина волны рентгеновского кванта являются характеристическими для элемента, из которого он был эмитирован. Энергия рентгеновского кванта определяется разностью энергий соответствующих энергетических уровней. К-излучением называется то излучение, которое образуется при заполнении К-оболочки; L-излучением называется то излучение, которое образуется при заполнении L-оболочки и т. д. (рис. 23).

К полному обозначению эмитируемой рентгеновской линии относится еще информация о том, из какой оболочки происходит тот электрон, который заполняет образовавшуюся вакансию. При этом используют греческие буквы  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , ... с нумерацией 1, 2, 3, ... для установления различий между разными оболочками и подуровнями.

Наиболее часто происходит переход электронов с L-оболочки на K-оболочку – переход типа  $2p \rightarrow 1s$  ( $K_\alpha$ -излучение), поэтому  $K_\alpha$ -излучение более интенсивное.

Разность энергий электронных уровней атома индивидуальна для любого элемента, поэтому по положению рентгеновской линии в спектре их можно идентифицировать.

Положение линии в эмиссионном рентгеновском спектре можно оценить на основе *закона Мозли*:

$$\nu^{1/2} = Ra(Z - \sigma),$$

где  $\nu$  – частота колебаний ( $\nu = c / \lambda$ );  $R$  – постоянная Ридберга ( $3,29 \cdot 10^{15}$  Гц);  $a$  – постоянная для каждой линии спектра величина;  $Z$  – атомный номер элемента;  $\sigma$  – константа экранирования.

Из уравнения следует, что каждому виду атомов свойственна определенная частота колебаний вторичных рентгеновских лучей, возбужденных первичным излучением.

Для проведения анализа необходимо определить энергию кванта либо длину волны характеристического рентгеновского излучения ( $\Delta E = h\nu = hc / \lambda$ ).

В зависимости от принципа работы системы анализа характеристического рентгеновского излучения различают спектрометры с волновой дисперсией (СВД) и спектрометры с энергетической дисперсией (СЭД).

В спектрометрах с энергетической дисперсией определяется энергия квантов характеристического рентгеновского излучения и их количество. Для этого используется охлаждаемый полупроводниковый детектор – *p-n*-переход на основе кристаллов Si или Ge. Преимуществом таких спектрометров является высокая скорость анализа (несколько минут), недостатком – ограниченное число определяемых элементов – от Na до U.

В спектрометрах с волновой дисперсией используется явление дифракции рентгеновских лучей, падающих на кристалл-анализатор.

После возбуждения элемента в образце набор длин волн, характерных для элемента, покидает образец. Это вторичное излучение падает на кристалл, который служит анализатором спектра.

В основе работы кристалла-анализатора лежит явление дифракции рентгеновских лучей, описываемое законом Вульфа – Брэгга:

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

где  $d$  – расстояние между кристаллографическими плоскостями, нм;  $\theta$  – угол между лучом и отражающей плоскостью, град;  $n$  – порядок отражения (целое положительное число);  $\lambda$  – длина волны излучения, нм.

Схема дифракции рентгеновских лучей на последовательных слоях атомов поверхности кристалла-анализатора аналогична представленной на рис. 11. В зависимости от того, какой элемент необходимо определить и соответственно какова длина волны аналитической линии, выбирают кристалл-анализатор с подходящим расстоянием между атомными плоскостями.

С помощью волнодисперсионного анализа можно определять все элементы, начиная от бериллия (атомный номер 4) до урана.

Рентгеновское излучение, отразившись от образца, попадает в счетчик. В спектрометрах с волновой дисперсией используются пропорциональный или сцинтилляционный детекторы. В результате фиксируется рентгеновский спектр.

На рис. 24 изображен спектр силикатного стекла, полученный в результате РСМА с помощью электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201 JEOL (Япония). Фоновый сигнал эмиссионного рентгеновского спектра формируют кванты рентгеновского излучения, неупруго рассеянные на электронах атомов твердого тела.

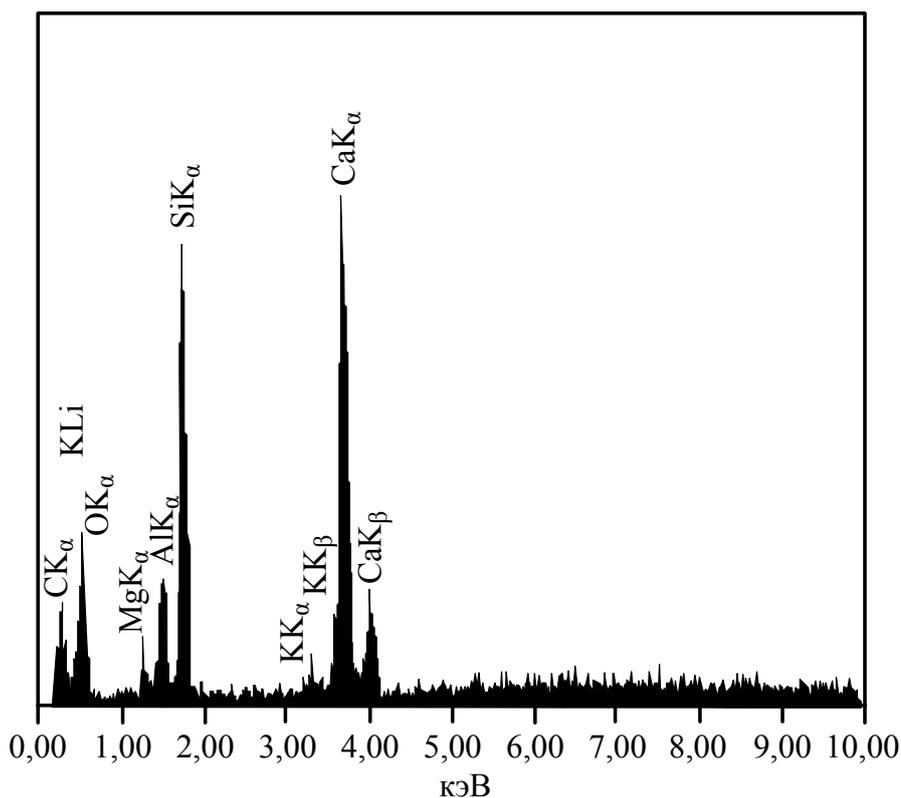


Рис. 24. Рентгеноэмиссионный спектр стекла

Интенсивность возбуждаемого электронным зондом рентгеновского излучения содержащихся в образце химических элементов пропорциональна массовому содержанию этих элементов. Сравнивая интенсивность рентгеновского излучения исследованных микропроб ( $J_{обр}$ ) с эталонными излучениями химических элементов ( $J_{эт}$ ), определяют массовое количество этих элементов ( $C$ ):  $C = J_{обр} \cdot 100\% / J_{эт}$ . По результатам обработки данных указываются элементный и оксидный химические составы анализируемого образца.

### 3.5. Количественный анализ микроструктуры

Количественный анализ микроструктуры, который проводится по ЭМ-снимкам, включает определение размера зерен или кристаллов и объемной доли фаз, обычно кристаллической фазы.

**Определение размера зерен или кристаллов.** Размер зерна можно определить следующими методами.

1. Определяют среднее расстояние  $D_{\text{ср}}$  между двумя случайно ориентированными параллельными плоскостями, касающимися поверхности зерна (рис. 25, а).

2. Проводят ряд линий и вычисляют количество пересечений линий с границами зерен (рис. 25, б). Размер зерна  $D_L$  определяют исходя из среднего количества пересечений случайно проведенной линии с границами зерен  $D_L = L / N_L$ , где  $L$  – длина линии,  $N_L$  – количество пересечений линии с границами зерен. Этот способ определения размера зерен используется наиболее часто.

3. По формуле  $D_A = N_A^{-1/2}$ , где  $N_A$  – количество зерен на единице площади сечения образца.

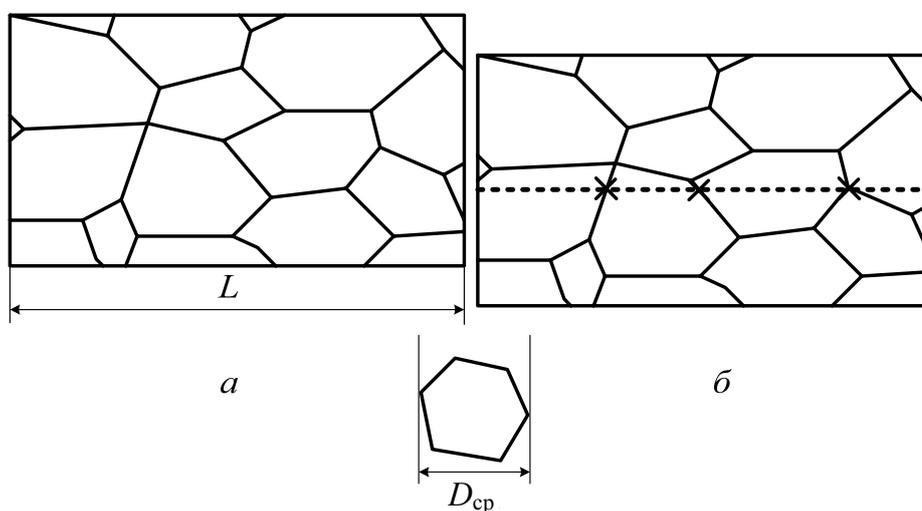


Рис. 25. Определение среднего размера зерен (кристаллов)

**Определение объемной доли фаз.** На ЭМ-снимке объемная доля фазы  $f_v$  может быть оценена из доли ее площади  $A / A_0$  (рис. 26, а). Ранее поверхностную долю частиц, например кристаллов, на фотографии определяли путем их вырезания, взвешивания и деления веса вырезанных частей на вес всей области. Аналогичные результаты получают с помощью метода «случайных линий» либо случайного набора точек на сечении образца.

1. Метод «случайных линий». Если линия и сечение образца действительно «случайные», отношение длины линии, приходящейся на фазу  $A$ , к полной длине линии  $f_A = L_A / L$  равно объемной доле фазы. Фаза  $A$  – это кристаллическая фаза, распределенная в аморфной, или одна из кристаллических фаз. На рис. 26, б показан

пример определения  $L$  и  $L_A$  на линии  $ab$ , проведенной произвольным образом.

Для определения объемной доли фазы на микрофотографии необходимо провести в различных направлениях не менее 3–5 случайных линий, определить длину участков линии, приходящихся на фазу  $A$ , и рассчитать  $f_A$ .

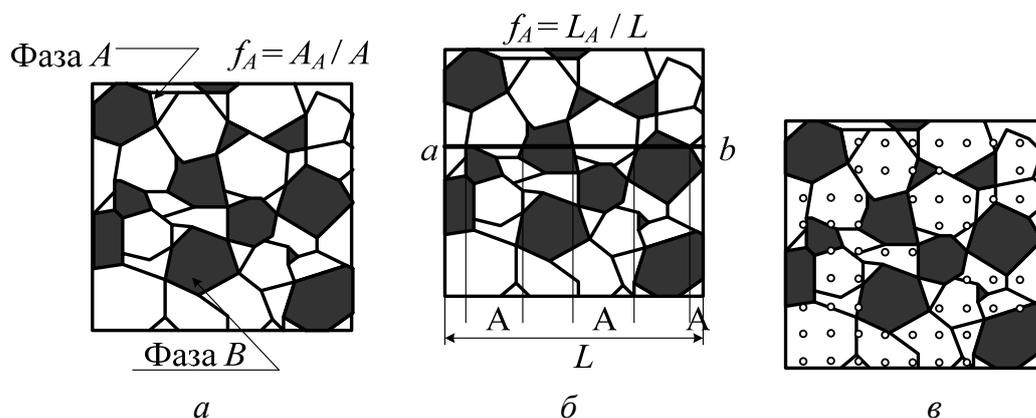


Рис. 26. Определение объемной доли фаз

2. Метод «точек». Для определения объемной доли фаз по методу «точек» необходимо нанести сетку через равные промежутки на выделенную площадь микрофотографии (не менее 10 интервалов), и выделить точки пересечения линий сетки (рис. 26, в). Подсчитать число точек, приходящееся на определяемую фазу  $N_A$ , общее число точек  $N$ . Количество точек, приходящихся на области фазы  $A$ , деленное на полное количество точек  $N_A / N$ , равно относительному объему частиц фазы  $A - V_A / V$ .

Таким образом, объемная доля фазы  $f_A = A_A / A = L_A / L = N_A / N = V_A / V$ .

#### Выполнение работы.

1. Провести анализ микроструктуры материалов по снимкам, полученным с помощью электронных микроскопов: растрового JSM-5610 LV и микроскопа просвечивающего типа ЭМ-125 (Россия). При этом указать вид и размеры микрочастиц (кристаллов, зерен), представленных на ЭМ-снимках, описать их морфологию.

2. Рассчитать объемную долю фаз методами случайных «линий» и «точек». Результаты обработки ЭМ-снимков, приложенных к отчету о лабораторной работе, представить по форме табл. 4 и 5. Сравнить результаты определения объемной доли фаз различными методами на одной и той же микрофотографии.

Таблица 4

**Определение объемной доли фаз методом случайных «линий»**

| Номер линии | Длина линии $L$ , мм | Длина участков, относящихся к определяемой фазе $L_A$ , мм | Объемная доля $f_A$ |
|-------------|----------------------|--|---------------------|
|             |                      |  |                     |
|             |                      |  |                     |

Таблица 5

**Определение объемной доли фаз методом «точек»**

| Номер снимка | Общее количество точек $N$ | Число точек, относящихся к определяемой фазе $N_A$ | Объемная доля $f_A$ |
|--------------|----------------------------|--|---------------------|
|              |                            |  |                     |
|              |                            |  |                     |

## 4. ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

---

### 4.1. Общие сведения

Инфракрасная спектроскопия – один из методов абсорбционной спектроскопии. Изучив положение и интенсивность линий инфракрасного спектра данного вещества, можно получить сведения о строении его основных структурных группировок, наличии в структуре вещества тех или иных функциональных групп.

Молекула, как и атом, имеет большое число различных энергетических состояний, в которых она может находиться в зависимости от величины поглощенной ею энергии. Переход молекулы из одного энергетического состояния в другое связан с поглощением или излучением квантов света с энергией

$$E = h\nu,$$

где  $E$  – разность энергии квантовых уровней;  $h$  – постоянная Планка;  $c$  – скорость света;  $\nu$  – волновое число.

При совпадении частот колебательного движения атомов в молекулах и электромагнитных колебаний внешнего источника излучения наблюдается *резонансное поглощение энергии*, в результате которого молекула переходит с нижнего (основного) колебательного уровня на один из возбужденных.

Колебательным переходам соответствуют меньшие энергии и частоты по сравнению с электронными (энергия квантов от 3 до 60 кДж/моль), поэтому для перевода молекулы в возбужденные колебательные состояния необходимо излучение в длинноволновой области спектра.

Атомы в твердых телах колеблются с частотой  $10^{12}$ – $10^{13}$  Гц. Пары или группы связанных между собой атомов могут быть возбуждены и переведены в более высокие энергетические состояния путем поглощения излучения соответствующей частоты. Полосы поглощения, связанные с возбуждением колебательных уровней энергии, расположены в области спектра от 200–300 до 4000–5000  $\text{см}^{-1}$  (2–50  $\mu\text{м}$ ).

Инфракрасные спектры (ИК-спектры) представляют собой графическую зависимость интенсивности поглощенного ИК-излучения от волнового числа, или длины волны. Они записываются

в координатах: пропускание, %, – волновое число,  $\text{см}^{-1}$ , или пропускание, %, – длина волны падающего света  $\lambda$ , мкм ( $\nu = 10\,000/\lambda$ ).

Положение полосы поглощения в ИК-спектре той или иной молекулы будет определяться в основном силой связи и массой связываемых атомов. Чем сильнее связь, а также чем меньше масса атомов, тем выше частота поглощения данной связи, т. е. тем больше энергии нужно затратить на колебание этой связи.

Независимые периодические движения ядер в молекуле, при которых все ядра движутся с одинаковой частотой и одинаковой фазой, определяются как нормальные колебания. В общем случае молекула, состоящая из  $N$  атомов, имеет  $(3N - 6)$  нормальных колебаний;  $(3N - 5)$  – для линейных молекул.

Колебания связанных атомов подразделяются на два основных типа: валентные и деформационные (рис. 27, 28).

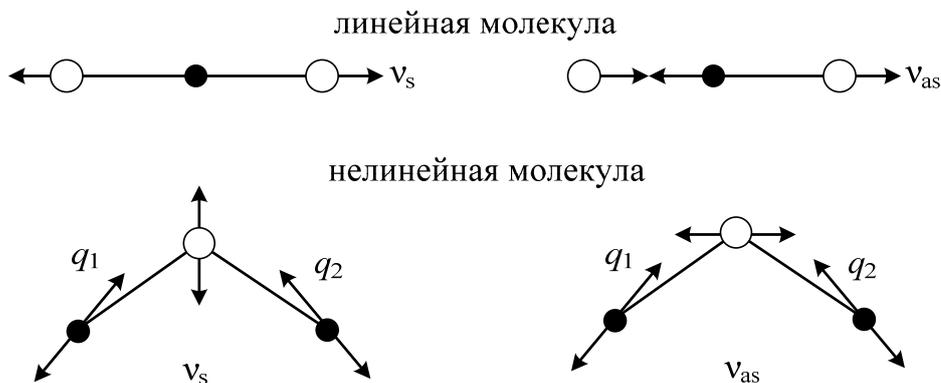


Рис. 27. Валентные колебания

Валентные колебания представляют собой периодические смещения атомов вдоль оси связи ( $v_s$  – симметричные и  $v_{as}$  – асимметричные).

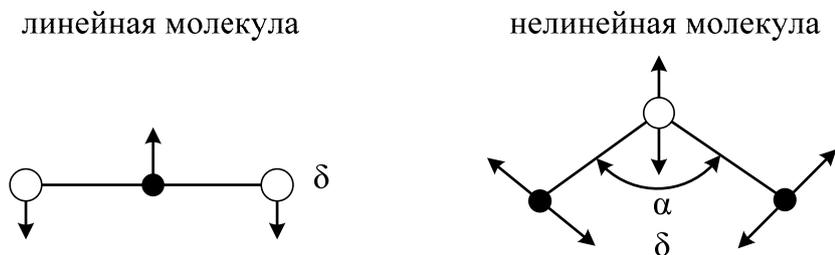


Рис. 28. Деформационные колебания

Деформационные колебания – смещения под прямым углом к связи ( $\delta$ ). Если несколько нормальных колебаний происходит

с одинаковой частотой, но смещения атомов при этом различны, то говорят о вырождении колебаний.

Валентные колебания, требующие более высокой энергии, проявляются в интервале больших частот (высокочастотная часть спектра).

Число полос в спектре, их положение, структура, интенсивность зависят от структуры решетки кристалла. Поэтому не только разные соединения, но и разные полиморфные формы одного и того же соединения имеют различные спектры.

Расшифровка полученных инфракрасных спектров (ИК-спектров) ведется путем сопоставления их со спектрами известных веществ.

Возможности ИК-спектроскопического исследования достаточно многообразны.

С помощью ИК-спектроскопии проводится идентификация веществ, в том числе определяется присутствие примесей кристаллических веществ, которые из-за малой концентрации не определяются методом рентгенофазового анализа.

По данным ИК-спектроскопии проводится исследование природы химических связей, структуры как кристаллических, так и аморфных веществ и материалов. В частности, данный метод используется при исследовании структурных особенностей стекла различного состава. При этом устанавливается наличие определенных структурных группировок, таких как  $[\text{SiO}_4]$ ,  $[\text{BO}_4]$  и др.

ИК-спектры поглощения индивидуальны для каждого химического соединения и некоторых атомных группировок. В зависимости от состава, строения и природы связей вещества его спектр отличается от спектров других веществ по числу полос, их положению на шкале волновых чисел и интенсивности. К настоящему времени изучены и сведены в атласы и таблицы инфракрасные спектры более чем 20 000 соединений, что существенно облегчает практическое проведение анализа. Например, характеристическая частота аниона  $\text{CO}_3^{2-}$  составляет  $1450 \text{ см}^{-1}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  –  $1130 \text{ см}^{-1}$ ,  $\text{NH}_4^+$  –  $3300 \text{ см}^{-1}$ ,  $\text{NO}_3^-$  –  $1380 \text{ см}^{-1}$  и т. д. В связи с этим из инфракрасных спектров минералов получают весьма ценную информацию о химическом составе.

При изучении гидратированных соединений метод ИК-спектроскопии весьма полезен для идентификации гидроксильных групп. Для большинства кристаллогидратов, содержащих относительно слабо связанные молекулы воды, характерно присутствие полос валентных колебаний  $\text{H}_2\text{O}$  в области частот ниже  $3600 \text{ см}^{-1}$ . Деформационное колебание  $\text{H}_2\text{O}$  у большинства кристаллогидратов

занимает узкий интервал спектра между 1670 и 1590  $\text{см}^{-1}$ . Например, в спектре гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  полоса валентных колебаний  $(\text{OH})^-$  имеет вид интенсивного дублета с максимумами при 3554 и 3408  $\text{см}^{-1}$ . Изолированному иону  $(\text{OH})^-$  отвечает в спектре частота при 3700  $\text{см}^{-1}$ . В спектрах кристаллов  $\nu(\text{OH})^-$  оказывается пониженной на 100–200  $\text{см}^{-1}$ .

В приложении 3 представлены ИК-спектры ряда веществ, содержащих указанные анионы. В табл. 6 приведены по частоте колебаний основные структурные группировки, которые могут быть идентифицированы на ИК-спектрах неорганических материалов.

Таблица 6

**Идентификация структурных группировок**

| Группировка  | Частота колебаний $\nu_{\text{as}}, \text{см}^{-1}$ | Частота колебаний $\delta, \text{см}^{-1}$                            |
|--|---|---|
| Si–O–Si в каркасной структуре                              | 1080–1120   | 400–500   |
| Si–O–Si в слоистой структуре                               | 1000–1060   | 400–500   |
| Si–O–Si в цепочно-ленточной структуре                      | 960–1000  | 400–500   |
| Кольцевые структуры из тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ :       | 740–800   | –   |
| трехчленные кольца   | 740–760   | –   |
| четырёхчленные кольца                                      | 760–780   | –   |
| шестичленные кольца  | 780–800   | –   |
| Островные группы $[\text{SiO}_4]$                          | 840–960   | –   |
| Группа $[\text{BO}_3]$                                     | 1250–1550   | –   |
| Мостик типа $\text{B}_{\text{IV}}\text{–O–B}_{\text{IV}}$  | 1000–1100   | –   |
| Мостик типа $\text{B}_{\text{III}}\text{–O–B}_{\text{IV}}$ | 1200–1300   | –   |
| Группы $[\text{AlO}_4]$                                    | 710–780   | –   |
| Группы $[\text{AlO}_6]$                                    | 600–650   | –   |
| Анионы $[\text{CO}_3]^{2-}$                                | 1320–1530   | 800–890 ( $\delta_s$ )<br>670–745 ( $\delta_{\text{as}}$ )            |
| Анионы $[\text{SO}_4]^{2-}$                                | 1040–1210<br>975–1140                               | 570–680<br>410–490 ( $\delta_s$ )<br>510–670 ( $\delta_{\text{as}}$ ) |
| Кристаллизационная $\text{H}_2\text{O}$                    | 3350–3200   |   |
| Группы $(\text{OH})^-$                                     | 3300–3800   | 1600–1700   |
| Анионы $[\text{HPO}_4]^{2-}$ :                             |   |   |
| группы $\text{O}_3\text{PO}$                               | –   | 350–580   |
| группы $\text{PO}(\text{H})$                               | 860–915   | –   |
| группы $\text{PO}_3$                                       | 1140–1170   | –   |
| группы $\text{POH}$  | –   | 1200–1400   |
| Анионы $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$ :                       |   |   |
| группы $\text{O}_2\text{PO}_2$                             | –   | 300–570   |
| группы $\text{PO}_2(\text{H}_2)$                           | 915–970   | –   |
| группы $\text{PO}_2$                                       | 1130–1190   | –   |
| группы $\text{POH}$  | –   | 1220–1370   |

## 4.2. Инфракрасные спектры силикатов

ИК-спектры кремнезема и силикатов в области  $400\text{--}1300\text{ см}^{-1}$  состоят из ряда полос, обусловленных колебаниями кремнекислородных групп. Для таких групп характерны две резкие полосы поглощения – в области  $800\text{--}1250\text{ см}^{-1}$  и  $400\text{--}500\text{ см}^{-1}$ . Эти полосы отнесены к колебаниям атомов кремнекислородного тетраэдра  $[\text{SiO}_4]$ , при этом валентные колебания вдоль связи Si–O вызывают поглощение в области частот  $800\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ , а деформационные – в области  $400\text{--}500\text{ см}^{-1}$ .

На рис. 29 представлены ИК-спектры различных модификаций кремнезема. Полоса поглощения в области  $8\text{--}10\text{ мкм}$  ( $1000\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ ) с максимумом в области  $9\text{ мкм}$  (около  $1100\text{ см}^{-1}$ ) в соответствии с данными табл. 6 свидетельствует о наличии каркасной структуры, образованной тетраэдрами  $[\text{SiO}_4]$ .

Проявляют различия ИК-спектры основных модификаций кремнезема – кварца, тридимита и кристобалита, хотя положение основного максимума поглощения практически постоянно ( $1110\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ ). Это позволяет проводить идентификацию веществ по данным ИК-спектроскопии. В спектре кварцевого стекла также имеются полосы поглощения, характерные для каркасной структуры из тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$ .

Положение максимумов полосы поглощения в области  $800\text{--}1300\text{ см}^{-1}$  на спектрах силикатов зависит от степени полимеризации тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$ . У силикатов с островной структурой тетраэдры  $[\text{SiO}_4]$  непосредственно не связаны друг с другом,

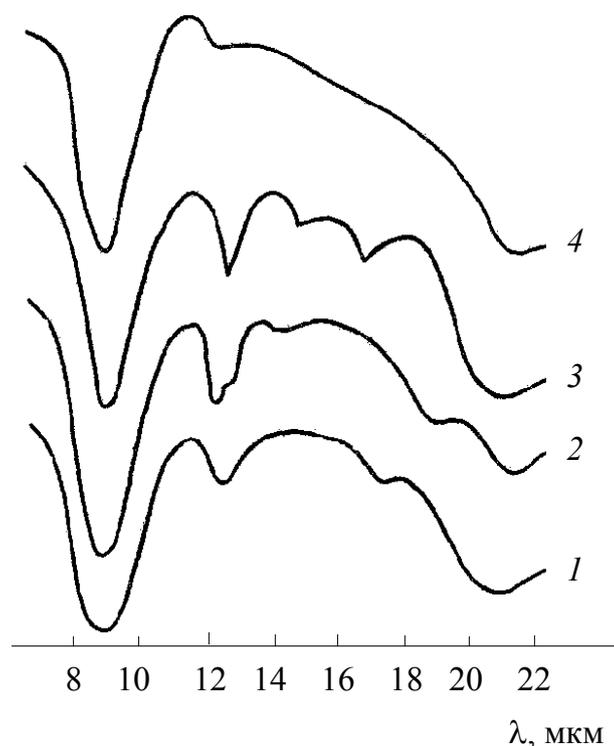


Рис. 29. ИК-спектры модификаций кремнезема:  
1 – тридимит; 2 – кварц;  
3 – кристобалит; 4 – кварцевое стекло

и основной максимум поглощения находится в области  $880\text{--}950\text{ см}^{-1}$ . У каркасных силикатов с наиболее высокой степенью полимеризации тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$  эта полоса сдвигается в высокочастотную область до  $1100\text{--}1120\text{ см}^{-1}$  (табл. 6).

Таким образом, по положению основной полосы поглощения можно судить о степени полимеризации тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$ , т. е. делать выводы о строении преобладающих структурных групп в силикатах.

Инфракрасные спектры поглощения кристаллических силикатов характеризуются набором узких полос поглощения с определенными частотами колебаний. Вещества в стеклообразном состоянии дают огибающий спектр с сохранением тех же частот спектра.

На рис. 30 представлены спектры боросиликатных стекол с различным соотношением оксидов бора и кремния в составе.

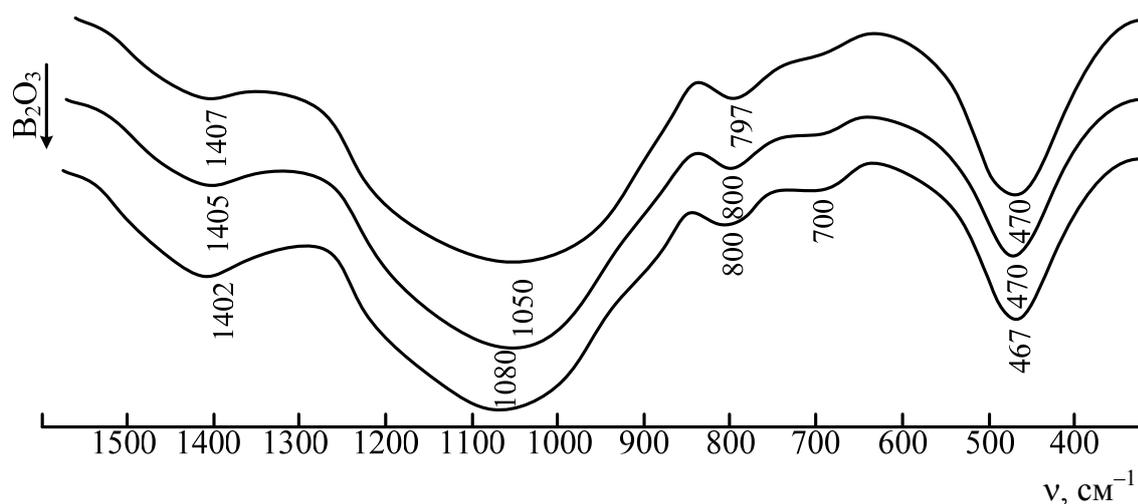


Рис. 30. ИК-спектры боросиликатных стекол

На ИК-спектрах боросиликатных имеются полосы поглощения в области  $1350\text{--}1450\text{ см}^{-1}$ ,  $1000\text{--}1150\text{ см}^{-1}$ ,  $700\text{--}800\text{ см}^{-1}$ ,  $425\text{--}500\text{ см}^{-1}$ .

Широкая интенсивная полоса поглощения в области  $900\text{--}1200\text{ см}^{-1}$  с максимумом в области полосы поглощения  $1050\text{--}1070\text{ см}^{-1}$  является огибающей полос, связанных с колебанием кремнекислородных группировок с различной степенью полимеризации, в том числе каркасных.

Полоса поглощения в области спектра  $1300\text{--}1500\text{ см}^{-1}$  с максимумом около  $1400\text{ см}^{-1}$  подтверждает наличие групп  $[\text{BO}_3]$ .

С повышением содержания оксида бора прослеживается увеличение интенсивности полос поглощения в области  $1390\text{--}1410\text{ см}^{-1}$ . Это связано с увеличением содержания групп  $[\text{BO}_3]$ .

Идентификация групп  $[\text{BO}_4]$  затруднена вследствие наложения частот колебаний атомов в связях  $\text{B}_{\text{IV}}\text{--O--B}_{\text{IV}}$  и  $\text{Si--O--Si}$ .

### 4.3. Проведение ИК-спектроскопии

Для наблюдения спектров поглощения при любых длинах волн необходимы следующие основные элементы:

- 1) источник света (излучения);
- 2) кювета с образцом;
- 3) монохроматор, разлагающий лучистый поток на его монохроматические составляющие;
- 4) приемно-регистрирующее устройство, преобразующее световые сигналы в электрические и производящие их отсчет.

Для регистрации ИК-спектров используют классические спектрофотометры и Фурье-спектрометры. Основные части классического спектрофотометра: источник непрерывного теплового излучения, монохроматор, неселективный приемник излучения. Кювета с веществом, которое может быть в любом агрегатном состоянии, помещается перед входной щелью. В качестве диспергирующего устройства монохроматора применяют призмы из различных материалов и дифракционные решетки. В ближней (коротковолновой) ИК-области спектра ( $\lambda$  от  $0,74$  до  $2,50$  мкм) используют призмы из стекла, кварца; в средневолновой ( $\lambda$  от  $2,5$  до  $50$  мкм) – призмы из  $\text{KBr}$ ,  $\text{NaCl}$  и других солей; в длинноволновой ИК области ( $\lambda$  от  $50$  до  $2000$  мкм) – дифракционные решетки.

Последовательное выведение излучения различных длин волн на выходную щель и приемник излучения (сканирование) осуществляется при повороте призмы или решетки. Источники излучения – накаливаемые стержни из различных материалов.

Выходной сигнал имеет вид обычной спектральной кривой. Достоинства приборов классической схемы – простота конструкции, недостатки – невозможность регистрации слабых сигналов, сравнительно невысокая разрешающая способность (до  $0,1\text{ см}^{-1}$ ), длительная регистрация спектров.

В настоящее время широко распространена Фурье-спектроскопия, в которой спектр получается в два этапа. Сначала регист-

рируют интерферограмму – сумму кривых, соответствующих каждой частоте (длине волны в спектре излучения). Частоты отдельных компонент спектра связаны с волновыми числами, а амплитуды – с интенсивностью линий.

Затем с помощью компьютерной программы производят математическую обработку – преобразование Фурье, в результате интерферограмма преобразуется в спектр. Достоинство Фурье-спектроскопии – быстродействие (интерферограмма записывается в течение одной секунды).

Одновременно записывается спектр фона (воздуха) –  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  дают сильные полосы поглощения. Из суммарного спектра вычитается спектр фона.

Прибором для Фурье-спектроскопии служит Фурье-спектрометр, основная часть которого – интерферометр Майкельсона. Интерферометр содержит два взаимно перпендикулярных зеркала – неподвижное *1* и подвижное *2*, и полупрозрачную светоделительную пластину *3*. Пучок излучения от источника *4*, попадая на пластину *3*, разделяется на два пучка. Один из них направляется на неподвижное зеркало *1*, второй – на подвижное зеркало *2*; затем оба пучка, отразившись от зеркал, выходят через светоделитель из интерферометра в одном и том же направлении (рис. 31).

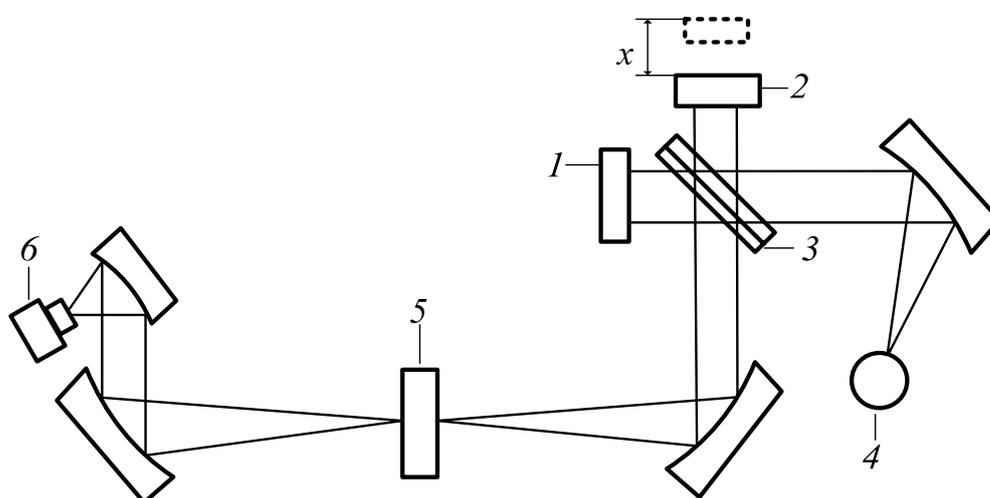


Рис. 31. Оптическая схема Фурье-спектрометра:  
*1* – неподвижное зеркало; *2* – подвижное зеркало; *3* – светоделительная пластина; *4* – источник излучения; *5* – образец; *6* – детектор излучения

Далее излучение фокусируется на образце *5* и поступает на детектор излучения *6*. Два пучка отличаются друг от друга оптической разностью хода, величина которой меняется в зависимости

от положения подвижного зеркала. В результате интерференции пучков интенсивность результирующего потока  $I(x)$  периодически меняется (модулируется). Частота модуляции зависит от частоты падающего излучения  $\nu$  и смещения подвижного зеркала  $x$ . В результирующей интерферограмме выделяется точка нулевой разности хода. От нее ведут отсчет смещения подвижного зеркала, для градуировки которого используют интерферограмму монохроматического излучения от лазера.

Метод ИК-спектроскопии позволяет исследовать вещества в любом агрегатном состоянии. Газы и пары исследуют в специальных газовых кюветах. Жидкие образцы исследуют или в виде раствора, или в чистом виде в специальных жидкостных кюветах с заданной толщиной слоя. Легколетучие жидкости исследуются в герметичных кюветах.

Твердые образцы для исследования растирают до порошкообразного состояния. Далее готовятся смеси порошка исследуемого вещества с KBr в соотношении 1 : 100 и прессуются таблетки.

**Выполнение работы.** Подготовить образцы исследуемых веществ или материалов. Твердые образцы измельчаются до порошкообразного состояния (удельная поверхность 5000–6000 г/см<sup>2</sup>) в агатовой ступке. Количество пробы составляет 1 г.

Провести анализ на Фурье-спектрометре NEXUS.

На ИК-спектрах анализируемых образцов определить положение основных полос поглощения.

Используя справочные данные, приведенные в табл. 6 и приложении 3, определить вид основных структурных группировок и тип колебаний.

Результаты обработки спектров представить по форме табл. 7.

Сделать выводы об особенностях структуры силикатных веществ и материалов (подраздел 4.2).

При исследовании сырьевых материалов и продуктов неорганического синтеза идентификацию неорганических веществ либо определение наличия примесей карбонатов, сульфатов, гидроксильных групп и др. проводят по справочным материалам.

Таблица 7

**Результаты анализа ИК-спектров**

| Полосы поглощения, см <sup>-1</sup> | Максимум поглощения, см <sup>-1</sup> | Группировка | Тип колебаний |
|-------------------------------------|---------------------------------------|-------------|---------------|
|                                     |                                       |             |               |
|                                     |                                       |             |               |

# 5. ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

---

## 5.1. Общие сведения

Зерновой состав порошкообразных материалов – это функциональная зависимость между размером частиц и их количеством:

$$Q = f(x),$$

где  $x$  – размер частиц, мм;  $Q$  – содержание частиц данного размера, %.

Основными характеристиками зернового состава являются:

– *фракция* – это совокупность частиц, размеры которых находятся в строго заданных пределах. Например, фракция 1–2 мм содержит частицы  $1 < x < 2$  мм;

– *остаток на сите* (выход по плюсу)  $q_x$ , %, – количество частиц, размеры которых превышают заданный размер;

– *прохождение через сито* (выход по минусу)  $Q_x$ , %, – количество частиц, размеры которых меньше заданного размера. Тогда

$$Q_x + q_x = 100\%.$$

*Удельная поверхность* – суммарная поверхность всех частиц порошкообразного материала в единице его массы. Удельная поверхность  $S$ , см<sup>2</sup>/г, может быть рассчитана по формуле

$$S = \frac{6}{\rho \cdot x_{\text{ср/п}}},$$

где  $\rho$  – плотность материала, г/см<sup>3</sup>;  $x_{\text{ср/п}}$  – средний диаметр частиц, см.

Если  $S$  измеряется в метрах квадратных на грамм, а  $x_{\text{ср/п}}$  – в микрометрах, то расчетная формула остается той же.

Зерновой состав порошков можно выразить в виде таблицы количественного содержания частиц разного размера, а также в виде графиков в системе координат «количество – размер частиц».

Все известные методы анализа зернового состава можно разделить на две группы: прямые и косвенные.

*Прямые методы* дают возможность непосредственно установить размер и содержание частиц в материале. К ним относятся

ситовой анализ, метод подсчета частиц различных размеров под микроскопом и электронно-микроскопический метод с обработкой микрофотографий.

*Косвенные методы* позволяют определить размер частиц по какому-либо косвенному признаку: массе, скорости оседания в воде или другой жидкости, способности к набуханию, отражению света и т. д.

Существуют следующие наиболее распространенные экспериментальные методы определения гранулометрического (зернового) состава:

- 1) ситовой анализ (сухой и мокрый способы);
- 2) седиментационный анализ;
- 3) лазерный дисперсионный анализ.

## 5.2. Ситовой анализ

Ситовой анализ – наиболее простой и доступный метод определения гранулометрического состава порошкообразных материалов с размером зерен более 0,04 мм, широко используемый в заводской и лабораторной практике. При ситовом анализе проводят рассев порошкообразного материала на ситах с различной величиной отверстия и определяют количество материала, задерживаемого на сите с известным размером отверстия (остаток на сите).

Ситовой анализ проводят сухим или мокрым способом. Сухой способ применяют для материалов, реагирующих с водой (например, цемента), а также в тех случаях, когда материал содержит сравнительно небольшие количества мелкой фракции с размером частиц менее 0,1 мм. Сухим способом материал легко разделить на ряд фракций в определенном диапазоне размеров.

Мокрый способ используется для классификации материала по какому-либо одному размеру (например, при определении содержания тонкозернистой глинистой фракции в каолинах и глинах). Анализ по мокрому способу целесообразно применять для контроля тонкомолотых материалов.

При анализе сухим способом сита располагают одно над другим последовательно по мере уменьшения размеров отверстий в сетках. Набор сит устанавливают на сплошной поддон. Навеску материала, высушенную до постоянной массы, помещают в верхнее

сито и рассеивают встряхиванием вручную или с помощью различных механических приспособлений. По окончании отсева определяют массу остатка на каждом сите  $\Delta g_i$ , г, включая массу самой мелкой фракции, собранной на поддоне. Содержание каждой фракции  $\Delta q_i$ , %, рассчитывают по выражению

$$\Delta q_i = \frac{\Delta g_i}{\sum \Delta g_i} \cdot 100.$$

При мокром способе ситового анализа навеску материала распускают в воде до отсутствия комков и полученную суспензию постепенно сливают на контрольное сито, помещенное над плоской чашкой, наполненной водой. Сито для облегчения прохода через него суспензии несколько раз опускают в чашку, осторожно смывая навеску. Допускается также промывание остатка на сите слабой струей воды. После того как вода, прошедшая через сито, становится совершенно прозрачной, остаток смывают в фарфоровую чашку, дают ему отстояться, осторожно декантируют воду, высушивают, охлаждают и на технических весах определяют массу остатка  $g_{\text{ост}}$  с точностью до 0,01 г. Остаток на сите,  $q$ , %, определяют по выражению

$$q = \frac{g_{\text{ост}}}{g_{\text{нав}}} \cdot 100,$$

где  $g_{\text{нав}}$  – масса исходной навески материала, г.

При проведении ситового анализа всегда имеется возможность прохода через сито частиц большего размера, чем номинальный размер ячейки в свету. Это, например, относится к продолговатым частицам, у которых два размера меньше стороны ячейки, а третий превышает его. Эти особенности следует учитывать при сопоставлении результатов ситового анализа с данными, полученными другими методами.

Номера сеток в ситах, нормированных по ГОСТ 3584, соответствуют размеру стороны ячейки в свету в миллиметрах и, таким образом, характеризуют максимальный размер просевшихся частиц. Сетки нормированных сит изготавливают из проволоки – бронзовой, латунной, низкоуглеродистой и нержавеющей сталей. Количество отверстий в сите будет зависеть от толщины проволоки.

**Проведение ситового анализа.** Анализируемая проба порошкообразного материала должна быть высушена до постоянной

массы. Методом средней пробы отбирают около 200 см<sup>3</sup> порошка и взвешивают с точностью до 0,01 г.

Подбирают набор сит с размером отверстий от 10 до 0,25 мм. Максимальный размер сита сопоставляют с максимальным размером частиц исследуемого порошка. Сита должны быть чистыми и сухими. Сита собирают в колонку с последовательным уменьшением размера ячейки сит. Под колонкой устанавливают поддон, сверху накрывают крышкой. Пробу материала помещают на верхнее самое крупное сито и осуществляют просеивание материала.

При ручном просеивании сита рекомендуется встряхивать в наклонном положении при постепенном поворачивании их вокруг центральной оси. Просеивание производят не менее 1–2 мин. Для контроля встряхивают сита над листом чистой бумаги.

При механическом рассеивании используются установки вибрационного действия, например Retsch-AS-200.

После просеивания остатки на отдельных ситах и поддоне взвешивают с точностью до 0,1%. Частный остаток на сите  $\Delta q$  рассчитывают по формуле

$$\Delta q_i = \left( \frac{m_i}{m_0} \right) \cdot 100\%,$$

где  $m_i$  – масса остатка на данном сите, г;  $m_0$  – масса исходной пробы, г.

Для получения интегральной характеристики  $q_x$  для данного размера ячейки сита « $x$ » суммируют все частные остатки на ситах с размером ячейки « $x$ » и выше. Тогда  $Q_x$  находят из выражения  $q_x = 100 - Q_x$ . Фракция определяется размерами ячеек соседних сит. Средний размер  $x_{ср}$  рассчитывают как среднее арифметическое между размерами ячеек соседних номеров сит.

Полученные экспериментальные и расчетные данные записывают по форме табл. 8.

Таблица 8

**Характеристика зернового состава исследуемого порошка**

| Размер ячейки сита $x$ , мм | Фракция, мм | $\Delta x$ , мм | $x_{ср}$ , мм | Частный остаток $\Delta q$ , % | Полный остаток на сите $q_x$ , % | Прохождение через сито, $Q_x$ , % |
|-----------------------------|-------------|-----------------|---------------|--------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
|                             |             |                 |               |                                |                                  |                                   |
|                             |             |                 |               |                                |                                  |                                   |

На основании табличных данных строят интегральные и дифференциальные кривые зернового состава (рис. 32).

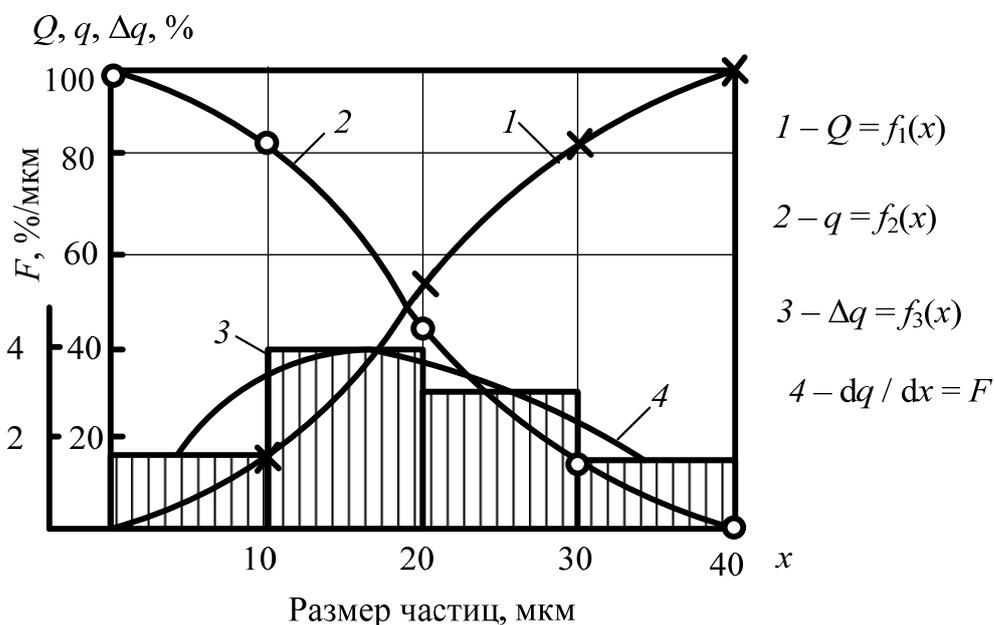


Рис. 32. Способы графического изображения гранулометрического состава полидисперсного материала

Интегральные кривые 1 и 2 строятся в системе координат  $x - Q_x$  и  $x - q_x$  соответственно.

Гистограмма строится в системе координат  $x - \Delta q_x$  (кривая 3) и наглядно представляет данные о содержании частиц различных фракций (распределение частиц по размерам). Кривая 4, плавно огибающая середины верхних сторон прямоугольников, является дифференциальной кривой распределения частиц по размерам.

Исходя из процентного содержания отдельных фракций можно рассчитать приближенно средний размер частиц исследуемого порошка по формуле

$$x_{\text{cp}} = \frac{x_{\text{cp1}} \cdot \Delta Q_1 + x_{\text{cp2}} \cdot \Delta Q_2 + \dots + x_{\text{cpn}} \cdot \Delta Q_n}{100}.$$

На основании этого можно найти приближенную удельную поверхность материала  $S$ ,  $\text{см}^2/\text{г}$ , по формуле

$$S = \frac{6}{\rho \cdot x_{\text{cp}}},$$

где  $\rho$  – плотность материала,  $\text{г}/\text{см}^3$  (принимают по справочным данным или определяют опытным путем).

### 5.3. Лазерный дисперсионный анализ

Лазерный дисперсионный анализ находит в последнее время все более широкое применение для исследования самых разнообразных систем. Отличительные особенности этого метода – широкий диапазон значений определяемых размеров частиц (от тысячных долей до сотен микрометров) и быстрота проведения анализа (продолжительность анализа одной пробы составляет несколько минут).

Лазерный дисперсионный анализ основан на явлении *дифракционного рассеяния света*, которое имеет место в системах с размером частиц  $x$ , большим длины волны падающего света или сопоставимым с ней (при  $x \geq \lambda / 3$ ). При достаточно низкой концентрации дисперсных частиц в таких системах (порядка 0,1 об. %), исключая возможность взаимодействия рассеянных лучей, подавляющая часть падающего света рассеивается «вперед», т. е. в направлении распространения падающего света. В результате на экране, расположенном перпендикулярно направлению распространения света, проецируется дифракционная картина в виде концентрических колец различной яркости. Диаметр колец дифрактограммы зависит от угла рассеяния: с увеличением размера частиц угол рассеяния уменьшается (рис. 33). Яркость данного кольца дифрактограммы характеризует содержание частиц определенного размера в системе.

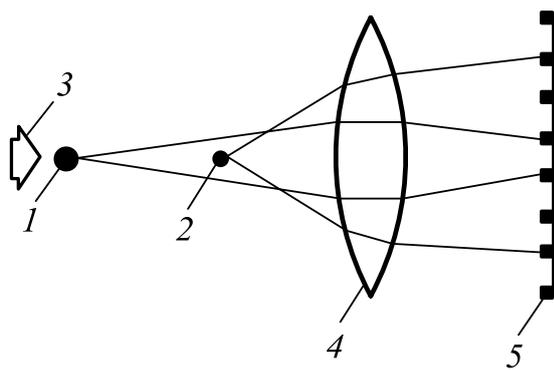


Рис. 33. Схема дифракции света на «крупных» (1) и «мелких» (2) частицах, взвешенных в дисперсионной среде: 1, 2 – частицы; 3 – луч света от лазера; 4 – линза; 5 – экран (кольцевой сегментный фотодетектор)

Принципиальная схема прибора, предназначенного для лазерного дисперсионного анализа, представлена на рис. 34.

Исследуемая суспензия непрерывно прокачивается насосом 1 через измерительную ячейку 2 и для предотвращения седиментации ее частиц перемешивается мешалкой 3, расположенной в емкости 4. Световой поток от лазера 5 проходит через фокусирующую линзу 6, диафрагму 7, конденсор 8 и измерительную ячейку.

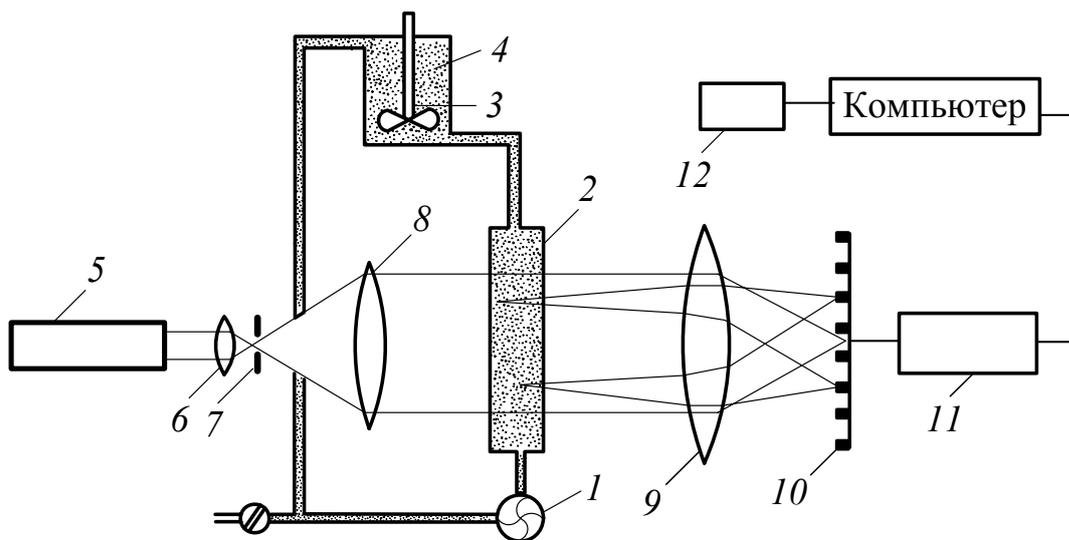


Рис. 34. Принципиальная схема прибора для лазерного дисперсионного анализа

Поток рассеянного излучения, выходящего из измерительной ячейки, фокусируется линзой 9 на фотодетекторе 10, который преобразует энергию светового потока в электрические сигналы. Фотодетектор состоит из 32 концентрически расположенных кольцевых сегментов, каждый из которых регистрирует интенсивность света, рассеянного частицами определенных размеров. Электрические сигналы от фотодетектора после преобразования в цифровую информацию поступают в ЭВМ, где они обрабатываются по специальной программе. Результаты обработки выдаются принтером 12.

Результаты дисперсионного анализа представляются в виде интегральной и дифференциальной кривых распределения частиц по размерам, а также соответствующих табличных данных.

**Выполнение работы.** Подготовить пробу порошкообразных материалов в количестве 5 г. Провести анализ гранулометрического состава пробы на приборе для лазерного дисперсионного анализа «Analysette 22» фирмы FRITSCH.

На рис. 35 в качестве примера показаны результаты определения зернового состава керамического порошка, полученные с помощью прибора для лазерного дисперсионного анализа «Analysette 22».

Графически представляются интегральная  $Q_x = f(x)$  и дифференциальная  $dq_x = f(x)$  кривые распределения частиц по размерам. При этом шкала, выражающая размер частиц, является неравномерной. Данные о распределении частиц по отдельным фракциям оформляются в виде таблицы.

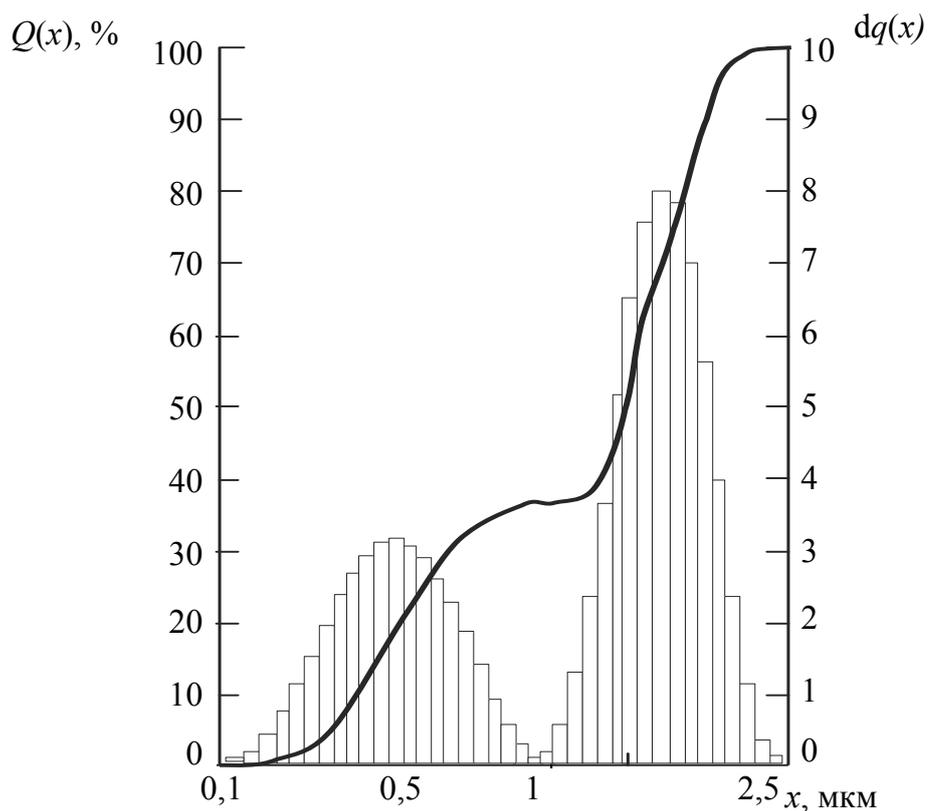


Рис. 35. Интегральная и дифференциальная кривые распределения зернового состава, полученные методом лазерного дисперсионного анализа

С использованием графических и табличных данных проводится анализ гранулометрического состава исследуемого материала.

Так, например, анализ данных, приведенных на рис. 35, показал, что керамический порошок характеризуется непрерывным фракционным составом и содержит частицы размером от 0,1 до 2,5 мкм. При этом частиц размером от 0,10 до 0,50 мкм содержится около 35%, от 0,50 до 1 мкм – 20%, от 1 до 2,5 мкм – 45%.

#### 5.4. Определение удельной поверхности порошкообразных материалов

Важнейшим показателем качества строительных, металлургических и других порошкообразных материалов – минеральных пигментов, гипса, извести, известняка и т. д., является дисперсность, которая оценивается величиной удельной поверхности.

Определение удельной поверхности возможно при использовании разнообразных методов, например путем геометрических измерений (оптическая и электронная микроскопия), седиментационным методом и т. д. Наибольшей точностью обладают методы определения удельной поверхности порошкообразных материалов, основанные на оценке их газопроницаемости или адсорбционной способности по отношению к различным газам.

**Метод газопроницаемости (воздухопроницаемости)** основан на явлении фильтрации газа (воздуха) через слой порошка определенной толщины при атмосферном давлении. Метод воздухопроницаемости включен в стандарты России, США (ASTM), европейских стран (DIN, ISO) на технологические параметры многих порошков. Для определения удельной поверхности по этому методу используют приборы различной конструкции, например прибор Д. С. Соминского и Г. С. Ходакова (ПСХ).

Главной частью приборов для определения воздухопроницаемости дисперсных порошков является кювета, в которой сквозь уплотненный слой порошка происходит фильтрация воздуха. Кювета имеет цилиндрический внутренний объем *1* с перфорированным дном (отверстия диаметром 1–1,2 мм), где порошок уплотняется надавливанием сверху плунжером *2* с воздухоотводящими отверстиями (рис. 36).

Чтобы избежать попадания порошка в отверстия, сверху и снизу слоя порошка помещают прокладки из фильтровальной бумаги. Толщина фильтров-вкладышей учитывается при определении высоты слоя порошка.

Наиболее широкое распространение для определения удельной поверхности дисперсных материалов получили приборы серии ПСХ. В них воздухопроницаемость порошка определяют по продолжительности фильтрации через него воздуха при фиксированном начальном и конечном разрежении в рабочем объеме прибора, известных значениях плотности, массы порошка и высоты его слоя в кювете.

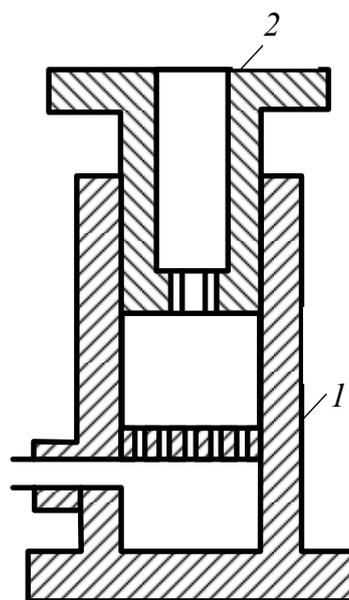


Рис. 36. Принципиальная схема кюветы для определения удельной поверхности по методу воздухопроницаемости

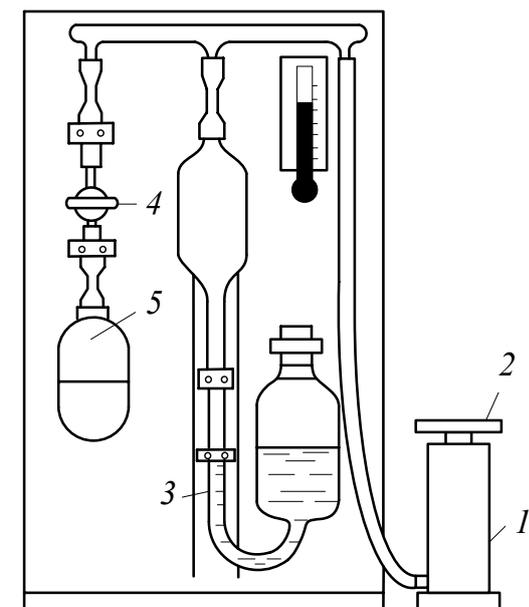


Рис. 37. Принципиальная схема прибора ПСХ-2

Рассмотрим определение удельной поверхности дисперсных порошков методом воздухопроницаемости при использовании прибора ПСХ-2. Принципиальная схема прибора ПСХ-2 приведена на рис. 37. Расположенную в кювете 1 перфорированную перегородку покрывают кружком фильтровальной бумаги и кювету заполняют навеской испытуемого порошка, отвешенной на технических весах с точностью до 0,01 г.

Покрывают порошок вторым кружком фильтровальной бумаги и уплотняют его плунжером 2. Толщину уплотненного слоя порошка измеряют с помощью нониусной планки, укрепленной на выступающей цилиндрической части плунжера, и миллиметровой шкалы, нанесенной на внешнюю поверхность кюветы. Удаляют плунжер, открывают кран 4 и с помощью резиновой груши 5 под слоем испытуемого материала создают разрежение, достаточное для подъема окрашенной воды, заполняющей манометр 3, в верхнюю расширенную часть манометра.

Затем закрывают кран 4 и по секундомеру определяют время прохождения мениска жидкости между контрольными рисками 1–2 или 3–4 на трубке манометра. Проводят не менее трех параллельных измерений и для последующих расчетов используют среднее значение времени прохождения мениска жидкости между соответствующей парой рисок: «верхней» (1–2) или «нижней» (3–4).

При испытании тонкозернистых материалов мениск жидкости опускается в трубке манометра очень медленно, и для сокращения продолжительности измерений используют верхнюю пару рисок.

При испытании грубозернистых материалов жидкость в манометре вначале опускается настолько быстро, что бывает трудно точно измерить время прохождения ее мениска между верхними рисками; в этом случае используют нижнюю пару рисок.

Навеску испытываемого порошка  $g$ , г, определяют по формуле

$$g = 10 \cdot \rho / 3,$$

где  $\rho$  – плотность испытываемого материала, г/см<sup>3</sup>.

Удельную поверхность  $S$ , см<sup>2</sup>/г, рассчитывают по формуле

$$S = K \cdot \left( M \cdot \frac{\sqrt{\tau}}{g} \right),$$

где  $K$  – постоянная прибора (значения  $K$  для нижней и верхней пар рисков приводятся в паспорте прибора);  $M$  – коэффициент, зависящий от толщины слоя испытываемого материала  $L$  и температуры воздуха при измерении (значения  $M$  справочные данные);  $\tau$  – время, в течение которого мениск жидкости опускается между соответствующими рисками;  $g$  – навеска испытываемого порошка, г.

В настоящее время для определения удельной поверхности и среднемассового размера частиц исследуемых дисперсных материалов используются приборы ПСХ-10, ПСХ-11, ПСХ-12, которые отличаются от предыдущих модификаций рядом усовершенствований, в частности, исключены ручные и визуальные измерения, автоматизированы процессы уплотнения порошка в кювете и измерения высоты слоя, который производится при одинаковом уплотнении слоя порошка в кювете.

Достоинство метода воздухопроницаемости – простота используемых приборов и малая продолжительность испытания, что делает его удобным для оперативного контроля процесса помола.

Метод воздухопроницаемости обычно можно использовать для исследования порошкообразных материалов, удельная поверхность которых изменяется в пределах от 200 до 50 000 см<sup>2</sup>/г, среднемассовый размер частиц составляет 0,5–250 мкм.

**Адсорбционные методы** используют для исследования высокодисперсных порошков с удельной поверхностью от 100 до 20 000 см<sup>2</sup>/г. Если порошок помещают в замкнутое пространство, заполненное газом или паром при определенном давлении, он начинает адсорбировать газ и масса его возрастает, а давление газа уменьшается. Спустя некоторое время давление становится постоянным, и масса порошка перестает увеличиваться. Основываясь на законах идеальных газов при известном объеме сосуда и образца, можно рассчитать количество газа, необходимого для образования на поверхности частиц материала насыщенного адсорбционного мономолекулярного слоя  $A_M$ . По величине  $A_M$  и по площади, занимаемой

в таком слое одной молекулой адсорбционного газа, можно рассчитать удельную поверхность исследуемого материала.

Величину  $A_M$  в молях рассчитывают по уравнению изотермы адсорбции С. Брунауэра, П. Х. Эммета и Е. Теллера (уравнение БЭТ), имеющему в линейной форме вид

$$\frac{P}{A \cdot (P_S - P)} = \frac{1}{A_M \cdot C} + \frac{C-1}{A_M \cdot C} \cdot \frac{P}{P_S},$$

где  $A_M$  – количество газа, адсорбированного при равновесном давлении  $P$ , моль;  $P_S$  – давление насыщенных паров газа при температуре опыта;  $C$  – энергетическая константа.

Уравнение БЭТ справедливо в диапазоне значений  $P/P_S$  от 0,05 до 0,35. В координатах « $P/A(P_S - P) - P/P_S$ » изотерма адсорбции, согласно приведенной формуле, изображается прямой линией, тангенс угла наклона которой равен  $(C-1)/(A_M \cdot C)$ , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен  $1/(A_M \cdot C)$ . Определив значение  $A_M$  при различных значениях  $P$ , получают данные, необходимые для построения изотермы адсорбции и, соответственно, для определения величины  $A_M$ .

Измерения проводят с помощью приборов, в которых чаще всего используют адсорбцию азота при температуре его кипения (78 К). Навеска образца берется в зависимости от предполагаемой удельной поверхности и варьируется в пределах от 0,03 до 0,15 г. Чем больше поверхность, тем меньше навеска. Перед измерением изотермы адсорбции с поверхности адсорбента удаляют все ранее физически адсорбированные вещества. Это достигается откачкой в высоком вакууме.

Измерение удельной поверхности проводятся при подаче газообразного азота. Удельная поверхность образца рассчитывается исходя из данных массы навески, объема измерительной ячейки с образцом и без него, количества адсорбированного образцом газа.

Результаты, полученные адсорбционным методом, дают наиболее полное представление об истинном значении удельной поверхности исследуемых материалов, поскольку они (в отличие от результатов, полученных, например, методом воздухопроницаемости) фиксируют не только «внешнюю» поверхность частиц, но и поверхность, образуемую внутренней пористостью частиц.

# ПРИЛОЖЕНИЕ 1

## Температуры фазовых превращений минералов и соединений по данным дифференциально-термического анализа

| Минерал, соединение    | Формула  | Температура эффекта, °С                     | Природа эффекта   |
|------------------------|--|---|---|
| Бишофит                | $MgCl_2 \cdot 6H_2O$                                     | 116–120<br>155–190<br>230<br>300<br>470–540 | Плавление<br>Выкипание раствора<br>Дегидратация<br>Дегидратация<br>Разложение                                     |
| Вермикулит             | $(Mg, Fe)_3[(Al, Si)_4O_{10}] \times (OH)_2 \cdot 4H_2O$ | 80–150<br>225–265<br>815–860                | Удаление адсорбированной воды<br>Удаление связанной воды<br>Кристаллизация  |
| Галит                  | $NaCl$   | 800   | Плавление   |
| Гиббсит (гидраргиллит) | $Al(OH)_3$   | 250–300<br>500–550<br>800                   | Дегидратация и образование бемита $AlO(OH)$<br>Дегидратация бемита<br>Переход $\gamma-Al_2O_3$ в $\alpha-Al_2O_3$ |
| Гипс                   | $CaSO_4 \cdot 2H_2O$                                     | 110–120<br>170–190<br>360                   | Дегидратация до полуводного гипса<br>Дегидратация<br>Перестройка кристаллической решетки                          |
| Глауберит              | $Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$                                  | 510–520<br>940                              | Разложение на $Na_2SO_4$ и $CaSO_4$<br>Плавление  |
| Доломит                | $CaMg(CO_3)_2$   | 600–780<br>830–900                          | Диссоциация $MgCO_3$<br>Диссоциация $CaCO_3$  |
| Кальцит                | $CaCO_3$   | 900   | Диссоциация   |
| Каолинит               | $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \times 2H_2O$                      | 480–590<br>950–1050                         | Дегидратация с разрушением кристаллической решетки<br>Кристаллизация аморфного кремнезема или образование муллита |
| Карбонат натрия        | $Na_2CO_3$   | 340–480<br>854                              | Фазовые превращения<br>Плавление  |
| Карналлит              | $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$                           | 160–165<br>190, 230<br>425                  | Плавление, кипение раствора, дегидратация<br>Дегидратация<br>Плавление  |
| Кварц                  | $SiO_2$  | 575   | Полиморфное превращение   |
| Кизерит                | $MgSO_4 \cdot H_2O$                                      | 300–530                                     | Дегидратация  |
| Магнезит               | $MgCO_3$   | 540–600                                     | Диссоциация   |

## Окончание таблицы

| Минерал, соединение | Формула  | Температура эффекта, °С                   | Природа эффекта   |
|---------------------|--|---|---|
| Магнетит            | $\text{Fe}_3\text{O}_4$  | 250–375<br>590–650                        | Окисление до маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$<br>Переход маггемита в гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$                       |
| Монтмориллонит      | $(\text{Al, Mg})_2(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}] \times \text{H}_2\text{O}$             | 160–240<br>660–700<br>800–860<br>900–1000 | Удаление адсорбированной воды<br>Удаление связанной воды<br>Разрушение кристаллической решетки<br>Образование кристаллического соединения |
| Мусковит            | $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ | 125<br>450–650<br>850–900                 | Удаление адсорбированной воды<br>Удаление связанной воды<br>Разрушение кристаллической решетки  |
| Натрон              | $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  | 34,5<br>120–130<br>854                    | Плавление в кристаллизационной воде<br>Дегидратация<br>Плавление  |
| Сильвин             | $\text{KCl}$   | 700                                       | Плавление   |
| Тальк               | $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$                                       | 850–950                                   | Дегидратация  |
| Тенардит            | $\text{Na}_2\text{SO}_4$   | 250<br>884                                | Фазовые превращения<br>Плавление  |
| Флогопит (слюда)    | $\text{KMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH, F})_2$                                       | 200–400<br>600–800<br>>800–1000           | Поэтапное удаление воды   |

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2

---

### Идентификационный определитель минералов

#### Оксиды

$\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – корунд.

Сингония гексагональная.  $a = 4,758$ ;  $c = 12,991$

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 3,479 | 2,552 | 2,379 | 2,085 | 1,740 | 1,601 | 1,404 | 1,374 |
| $I / I_0$     | 75    | 90    | 40    | 100   | 45    | 80    | 30    | 50    |

$\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – оксид алюминия.

Сингония гексагональная.  $a = 5,64$ ;  $c = 22,65$

|               |      |      |      |      |       |       |       |      |
|---------------|------|------|------|------|-------|-------|-------|------|
| $d, \text{Å}$ | 11,9 | 5,7  | 4,45 | 4,07 | 2,80  | 2,68  | 2,51  | 2,41 |
| $I / I_0$     | 70   | 30   | 10   | 10   | 50    | 70    | 30    | 30   |
| $d, \text{Å}$ | 2,24 | 2,14 | 2,03 | 1,93 | 1,845 | 1,742 | 1,591 | 1,48 |
| $I / I_0$     | 30   | 30   | 50   | 30   | 30    | 30    | 70    | 30   |

CaO – оксид кальция (известь).

Сингония кубическая.  $a = 4,8105$

|               |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 2,778 | 2,405 | 1,701 | 1,451 |
| $I / I_0$     | 34    | 100   | 45    | 10    |

BaO – оксид бария.

Сингония кубическая.  $a = 5,539$

|               |      |      |      |      |      |
|---------------|------|------|------|------|------|
| $d, \text{Å}$ | 3,20 | 2,75 | 1,95 | 1,66 | 1,59 |
| $I / I_0$     | 100  | 88   | 7,5  | 50   | 25   |

FeO – вюстит.

Сингония кубическая.  $a = 4,307$

|               |      |       |       |       |       |
|---------------|------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 2,49 | 2,153 | 1,523 | 1,299 | 1,243 |
| $I / I_0$     | 80   | 100   | 60    | 25    | 15    |

$\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – маггемит.

Сингония кубическая.  $a = 8,33$

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 7,04  | 5,95  | 4,845 | 4,32  | 3,75  | 3,50  | 3,42  | 3,216 |
| $I/I_0$       | 18    | 60    | 40    | 25    | 100   | 12    | 65    | 25    |
| $d, \text{Å}$ | 2,950 | 2,799 | 2,642 | 2,521 | 2,089 | 1,822 | 1,702 | 1,608 |
| $I/I_0$       | 100   | 18    | 25    | 100   | 100   | 16    | 100   | 100   |

$\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – гематит.

Сингония тригональная.  $a = 5,035; c = 13,749$

|               |       |      |       |       |       |       |      |       |       |
|---------------|-------|------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 3,684 | 2,70 | 2,519 | 2,207 | 1,840 | 1,694 | 1,60 | 1,486 | 1,454 |
| $I/I_0$       | 30    | 100  | 70    | 20    | 40    | 45    | 10   | 30    | 30    |

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – магнетит.

Сингония кубическая.  $a = 8,396$

|               |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 2,967 | 2,532 | 2,099 | 1,715 | 1,616 | 1,485 |
| $I/I_0$       | 30    | 100   | 20    | 10    | 30    | 40    |

MgO – периклаз.

Сингония кубическая.  $a = 4,211$

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 2,431 | 2,105 | 1,489 | 1,269 | 1,216 | 1,052 | 0,941 | 0,859 |
| $I/I_0$       | 4     | 100   | 39    | 5     | 10    | 8     | 19    | 14    |

$\beta$ -MnO<sub>2</sub> – пиролюзит.

Сингония тетрагональная.  $a = 4,3999; c = 2,8740$

|               |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 3,110 | 2,407 | 2,110 | 1,623 | 1,555 |
| $I/I_0$       | 100   | 50    | 16    | 55    | 14    |

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – эсколаит.

Сингония гексагональная.  $a = 4,954; c = 13,584$

|               |       |       |      |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 3,633 | 2,666 | 2,48 | 2,264 | 2,176 | 2,048 | 1,816 | 1,672 | 1,579 |
| $I/I_0$       | 75    | 100   | 95   | 12    | 40    | 10    | 40    | 90    | 14    |

CoO – оксид кобальта.

Сингония кубическая.  $a = 4,260$

|               |       |       |        |        |        |
|---------------|-------|-------|--------|--------|--------|
| $d, \text{Å}$ | 2,460 | 2,130 | 1,5062 | 1,2846 | 1,2298 |
| $I/I_0$       | 75    | 100   | 50     | 20     | 16     |

Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – сурик (свинцовый).

Сингония тетрагональная.  $a = 8,815$ ;  $c = 6,565$

|               |       |       |        |       |       |       |       |      |       |
|---------------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 6,23  | 3,38  | 3,113  | 2,903 | 2,787 | 2,632 | 2,032 | 1,97 | 1,903 |
| $I/I_0$       | 12    | 100   | 20     | 50    | 45    | 30    | 12    | 12   | 20    |
| $d, \text{Å}$ | 1,829 | 1,755 | 1,5876 |       |       |       |       |      |       |
| $I/I_0$       | 20    | 30    | 12     |       |       |       |       |      |       |

$\alpha$ -PbO – глет (свинцовый).

Сингония тетрагональная.  $a = 3,9729$ ;  $c = 5,0192$

|               |       |       |      |       |       |       |
|---------------|-------|-------|------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 3,115 | 2,809 | 2,51 | 1,872 | 1,675 | 1,542 |
| $I/I_0$       | 100   | 62    | 18   | 37    | 24    | 11    |

SiO<sub>2</sub> –  $\beta$ -кварц.

Сингония гексагональная.  $a = 4,913$ ;  $c = 5,405$

|               |       |       |       |       |       |       |      |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 4,256 | 3,343 | 2,457 | 2,281 | 2,236 | 2,127 | 1,98 | 1,818 |
| $I/I_0$       | 16    | 100   | 9     | 8     | 4     | 6     | 4    | 13    |
| $d, \text{Å}$ | 1,671 | 1,541 | 1,382 | 1,375 | 1,372 | 1,256 |      |       |
| $I/I_0$       | 4     | 9     | 6     | 7     | 5     | 3     |      |       |

SiO<sub>2</sub> –  $\alpha$ -кварц (высокотемпературный).

Сингония гексагональная.  $a = 4,990$ ;  $c = 5,470$

|               |      |       |       |       |       |       |       |
|---------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 4,26 | 3,343 | 2,458 | 2,282 | 1,817 | 1,541 | 1,375 |
| $I/I_0$       | 35   | 100   | 12    | 12    | 17    | 15    | 11    |

SiO<sub>2</sub> –  $\beta$ -тридимит.

Сингония гексагональная.  $a = 9,62$ ;  $c = 81,5$

|               |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 4,527 | 4,268 | 4,075 | 4,002 | 3,832 | 3,800 | 3,609 |
| $I/I_0$       | 20    | 100   | 90    | 20    | 50    | 90    | 40    |
| $d, \text{Å}$ | 2,432 | 3,337 | 3,277 | 3,229 | 3,162 | 3,001 | 2,986 |
| $I/I_0$       | 40    | 20    | 20    | 40    | 20    | 40    | 20    |

SiO<sub>2</sub> –  $\alpha$ -тридимит (высокотемпературный).

Сингония гексагональная.  $a = 10,04$ ;  $b = 17,28$ ;  $c = 8,20$

|               |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 4,328 | 4,106 | 3,867 | 3,818 | 2,975 | 2,500 | 2,490 |
| $I/I_0$       | 90    | 100   | 20    | 50    | 25    | 16    | 14    |
| $d, \text{Å}$ | 2,308 | 1,695 | 1,600 | 1,534 |       |       |       |
| $I/I_0$       | 16    | 12    | 10    | 10    |       |       |       |

SiO<sub>2</sub> – β-квистобалит (низкотемпературный).

Сингония кубическая.  $a = 7,09$

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 4,05  | 3,13  | 2,834 | 2,481 | 2,461 | 3,112 | 3,05  | 1,867 |
| $I / I_0$     | 100   | 60    | 70    | 80    | 40    | 50    | 50    | 60    |
| $d, \text{Å}$ | 1,687 | 1,630 | 1,608 | 1,597 | 1,567 | 1,530 | 1,492 | 1,428 |
| $I / I_0$     | 60    | 20    | 60    | 40    | 40    | 60    | 60    | 50    |

SnO<sub>2</sub> – касситерит.

Сингония тетрагональная.  $a = 4,737; c = 3,185$

|               |      |       |       |       |       |       |       |
|---------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 3,35 | 2,644 | 2,369 | 1,765 | 1,675 | 1,498 | 1,439 |
| $I / I_0$     | 100  | 80    | 25    | 65    | 18    | 14    | 18    |

TiO<sub>2</sub> – анатаз.

Сингония тетрагональная.  $a = 3,7852; c = 9,5139$

|               |      |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 3,52 | 2,431 | 2,378 | 2,332 | 1,892 | 1,629 | 1,665 | 1,481 |
| $I / I_0$     | 100  | 10    | 20    | 10    | 35    | 20    | 20    | 14    |

TiO<sub>2</sub> – брукит.

Сингония ромбическая.  $a = 5,4558; b = 9,1819; c = 5,24,29$

|               |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 3,51  | 3,47  | 2,900 | 2,476 | 2,409 | 2,244 | 1,893 |
| $I / I_0$     | 100   | 80    | 90    | 25    | 18    | 18    | 30    |
| $d, \text{Å}$ | 1,851 | 1,691 | 1,662 |       |       |       |       |
| $I / I_0$     | 18    | 20    | 30    |       |       |       |       |

TiO<sub>2</sub> – рутил.

Сингония тетрагональная.  $a = 4,593; c = 2,959$

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 3,247 | 2,487 | 2,297 | 2,188 | 2,054 | 1,687 | 1,623 | 1,479 | 1,359 |
| $I / I_0$     | 100   | 50    | 8     | 25    | 10    | 60    | 20    | 10    | 20    |

ZnO – цинкит.

Сингония гексагональная.  $a = 3,249; c = 5,206$

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 2,814 | 2,603 | 2,476 | 1,911 | 1,624 | 1,477 | 1,378 | 1,358 |
| $I / I_0$     | 57    | 44    | 100   | 23    | 32    | 29    | 23    | 11    |

$\beta$ -ZrO<sub>2</sub> – руффит.

Сингония тетрагональная.  $a = 5,09$ ;  $c = 5,18$

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 2,949 | 2,584 | 2,542 | 1,804 | 1,551 | 1,535 | 1,474 | 1,291 | 1,270 |
| $I/I_0$       | 100   | 20    | 60    | 100   | 40    | 80    | 40    | 40    | 60    |

$\alpha$ -ZrO<sub>2</sub> – оксид циркония.

Сингония кубическая.  $a = 5,09$

|               |      |      |       |       |
|---------------|------|------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 2,93 | 2,55 | 1,801 | 1,534 |
| $I/I_0$       | 100  | 25   | 50    | 20    |

### Соли

BaCO<sub>3</sub> – витерит.

Сингония орторомбическая.  $a = 5,314$ ;  $b = 8,904$ ;  $c = 6,430$

|               |      |      |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 3,72 | 3,68 | 3,215 | 2,656 | 2,628 | 2,590 | 2,150 | 2,104 | 2,019 |
| $I/I_0$       | 100  | 53   | 15    | 11    | 24    | 23    | 28    | 12    | 21    |

CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – доломит.

Сингония тригональная.  $a = 4,809$ ;  $c = 15,020$

|               |       |       |      |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 3,699 | 2,888 | 2,67 | 2,404 | 2,193 | 2,015 | 1,805 | 1,787 | 1,545 |
| $I/I_0$       | 4     | 100   | 4    | 7     | 19    | 10    | 10    | 13    | 4     |

CaCO<sub>3</sub> – кальцит.

Сингония тригональная.  $a = 4,989$ ;  $c = 17,062$

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 3,86  | 3,035 | 2,845 | 2,495 | 2,285 | 2,095 | 1,927 | 1,913 | 1,875 |
| $I/I_0$       | 12    | 100   | 3     | 14    | 18    | 18    | 5     | 17    | 17    |
| $d, \text{Å}$ | 1,604 | 1,525 | 1,44  | 1,422 | 1,34  |       |       |       |       |
| $I/I_0$       | 8     | 5     | 5     | 3     | 2     |       |       |       |       |

K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – карбонат калия (поташ).

Сингония моноклинная.  $a = 5,638$ ;  $b = 9,84$ ;  $c = 6,876$

|               |      |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 3,40 | 2,972 | 2,828 | 2,796 | 2,787 | 2,627 | 2,385 | 2,313 | 2,100 |
| $I/I_0$       | 14   | 20    | 100   | 18    | 85    | 20    | 25    | 18    | 20    |

$\text{Li}_2\text{CO}_3$  – карбонат лития.

Сингония моноклинная.  $a = 8,39$ ;  $b = 5,00$ ;  $c = 6,21$

|               |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $d, \text{Å}$ | 4,18 | 3,81 | 3,04 | 2,93 | 2,83 | 2,64 | 2,50 | 2,44 | 2,27 |
| $I/I_0$       | 95   | 16   | 20   | 95   | 100  | 30   | 16   | 45   | 30   |

$\text{MgCO}_3$  – магнезит.

Сингония тригональная.  $a = 4,63$ ;  $b = 4,63$ ;  $c = 15,02$

|               |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 2,742 | 2,503 | 2,102 | 1,939 | 1,700 |
| $I/I_0$       | 100   | 18    | 45    | 12    | 35    |

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  – карбонат натрия (сода кальцинированная).

Сингония моноклинная.  $a = 8,907$ ;  $b = 5,289$

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 3,42  | 3,23  | 2,962 | 2,711 | 2,706 | 2,620 | 2,596 | 2,545 | 2,365 |
| $I/I_0$       | 16    | 20    | 90    | 20    | 18    | 60    | 45    | 100   | 95    |
| $d, \text{Å}$ | 2,357 | 2,254 | 2,193 | 2,174 | 2,034 | 2,950 | 1,884 | 1,709 | 1,678 |
| $I/I_0$       | 20    | 50    | 40    | 65    | 18    | 35    | 35    | 18    | 16    |

$\text{BaSO}_4$  – барит.

Сингония ромбическая.  $a = 8,818$ ;  $b = 5,15$ ;  $c = 7,152$

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 4,44  | 4,34  | 3,90  | 3,77  | 3,576 | 3,442 | 3,317 | 3,101 | 2,834 |
| $I/I_0$       | 17    | 36    | 57    | 12    | 31    | 100   | 67    | 97    | 53    |
| $d, \text{Å}$ | 2,734 | 2,726 | 2,481 | 2,322 | 2,209 | 2,120 | 2,104 | 2,056 | 1,857 |
| $I/I_0$       | 16    | 47    | 14    | 15    | 27    | 80    | 76    | 23    | 16    |

$\text{CaSO}_4$  – ангидрит.

Сингония ромбическая.  $a = 6,993$ ;  $b = 7,001$ ;  $c = 6,241$

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 3,875 | 3,498 | 2,849 | 2,473 | 2,328 | 2,209 | 2,183 | 2,086 |
| $I/I_0$       | 5     | 100   | 29    | 7     | 20    | 20    | 8     | 8     |
| $d, \text{Å}$ | 1,869 | 1,749 | 1,748 | 1,648 | 1,490 | 1,277 |       |       |
| $I/I_0$       | 16    | 11    | 10    | 15    | 5     | 6     |       |       |

$\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  – бассанит.

Сингония моноклинная.  $a = 6,851$ ;  $b = 11,866$ ;  $c = 12,584$

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 5,94  | 3,44  | 3,00  | 2,965 | 2,770 | 2,680 | 2,115 | 2,008 | 1,825 |
| $I/I_0$       | 70    | 45    | 12    | 65    | 100   | 10    | 15    | 17    | 25    |
| $d, \text{Å}$ | 1,920 | 1,670 | 1,643 |       |       |       |       |       |       |
| $I/I_0$       | 35    | 18    | 10    |       |       |       |       |       |       |

CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O – гипс.

Сингония моноклинная.  $a = 6,286$ ;  $b = 15,213$ ;  $c = 5,678$

|               |      |       |       |      |       |       |       |       |       |
|---------------|------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 7,61 | 4,28  | 3,80  | 3,07 | 2,871 | 2,788 | 2,684 | 2,496 | 2,454 |
| $I/I_0$       | 45   | 90    | 8     | 30   | 100   | 20    | 50    | 20    | 6     |
| $d, \text{Å}$ | 2,22 | 2,073 | 1,954 | 1,88 | 1,798 |       |       |       |       |
| $I/I_0$       | 6    | 20    | 6     | 6    | 6     |       |       |       |       |

K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – сульфат калия (арканит).

Сингония орторомбическая.  $a = 5,772$ ;  $b = 10,0172$ ;  $c = 7,483$

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 4,176 | 4,160 | 3,743 | 3,384 | 3,001 | 2,886 | 2,499 | 2,422 |
| $I/I_0$       | 28    | 23    | 18    | 13    | 100   | 55    | 15    | 25    |
| $d, \text{Å}$ | 2,374 | 2,230 | 2,206 | 2,089 | 2,082 | 1,889 | 1,422 | 1,413 |
| $I/I_0$       | 17    | 20    | 15    | 25    | 25    | 12    | 10    | 12    |

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – тенардит.

Сингония ромбическая.  $a = 5,863$ ;  $b = 12,303$ ;  $c = 9,821$

|               |      |      |       |       |       |       |       |       |      |
|---------------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| $d, \text{Å}$ | 4,66 | 3,84 | 3,178 | 3,075 | 2,783 | 2,646 | 2,329 | 1,864 | 1,68 |
| $I/I_0$       | 73   | 18   | 51    | 47    | 100   | 50    | 20    | 90    | 12   |

K<sub>2</sub>Ca(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O – сульфат калия кальция одноводный (сингенит).

Сингония моноклинная.  $a = 9,777$ ;  $b = 7,147$ ;  $c = 6,250$

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 9,490 | 5,710 | 4,740 | 4,624 | 4,496 | 3,954 | 3,887 | 3,572 |
| $I/I_0$       | 40    | 55    | 16    | 40    | 30    | 20    | 30    | 30    |
| $d, \text{Å}$ | 3,347 | 3,165 | 3,036 | 2,891 | 2,855 | 2,827 | 2,741 | 2,513 |
| $I/I_0$       | 35    | 75    | 35    | 30    | 100   | 50    | 55    | 30    |

KMgCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O – хлорид калия магния 6-водный (карналлит).

Сингония орторомбическая.  $a = 16,145$ ;  $b = 22,517$ ;  $c = 9,567$

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 5,550 | 4,780 | 4,690 | 4,650 | 4,620 | 3,865 | 3,800 | 3,753 | 3,604 |
| $I/I_0$       | 12    | 20    | 40    | 20    | 10    | 30    | 16    | 45    | 70    |
| $d, \text{Å}$ | 3,555 | 3,322 | 3,280 | 3,038 | 3,014 | 3,006 | 2,975 | 2,932 | 2,854 |
| $I/I_0$       | 55    | 100   | 40    | 70    | 14    | 16    | 30    | 95    | 40    |
| $d, \text{Å}$ | 2,691 | 2,533 | 2,392 | 2,346 | 2,324 | 2,225 | 2,215 | 2,138 | 2,017 |
| $I/I_0$       | 25    | 16    | 35    | 50    | 20    | 20    | 20    | 25    | 25    |

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  – сульфат натрия 10-водный (мирабилит).  
Сингония моноклинная.  $a = 10,37$ ;  $b = 9,34$

|               |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $d, \text{Å}$ | 6,11 | 5,49 | 5,92 | 4,88 | 4,77 | 4,32 | 3,95 | 3,83 | 3,58 |
| $I/I_0$       | 17   | 100  | 23   | 20   | 45   | 20   | 15   | 40   | 17   |
| $d, \text{Å}$ | 3,40 | 3,36 | 3,21 | 3,11 | 2,94 | 2,85 | 2,80 | 2,74 | 2,52 |
| $I/I_0$       | 17   | 60   | 75   | 60   | 13   | 20   | 30   | 13   | 35   |

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – сульфат аммония (маскагнит).  
Сингония орторомбическая.  $a = 7,782$ ;  $b = 10,639$ ;  $c = 5,993$

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 5,32  | 5,225 | 4,392 | 4,335 | 4,890 | 3,140 | 3,119 | 3,052 |
| $I/I_0$       | 11    | 22    | 49    | 100   | 33    | 26    | 22    | 49    |
| $d, \text{Å}$ | 2,996 | 2,704 | 2,659 | 2,358 | 2,317 | 2,195 | 2,167 | 1,972 |
| $I/I_0$       | 26    | 5     | 17    | 7     | 13    | 10    | 14    | 6     |

$\text{NaNO}_3$  – нитрат натрия.  
Сингония ромбическая.  $a = 5,071$ ;  $c = 16,823$

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 3,038 | 2,806 | 2,536 | 2,311 | 2,125 | 1,897 | 1,881 | 1,652 |
| $I/I_0$       | 100   | 14    | 8     | 25    | 9     | 17    | 8     | 5     |

$\text{NH}_4\text{NO}_3$  – нитрат аммония (аммиачная селитра).  
Сингония орторомбическая.  $a = 4,928$ ;  $b = 5,440$ ;  $c = 5,753$

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 4,929 | 3,953 | 3,085 | 2,977 | 2,720 | 2,484 | 2,260 | 2,245 |
| $I/I_0$       | 30    | 46    | 100   | 11    | 65    | 10    | 43    | 30    |

$\text{KNO}_3$  – нитрат калия.  
Сингония орторомбическая.  $a = 5,414$ ;  $b = 9,164$ ;  $c = 6,431$

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 4,660 | 4,580 | 3,780 | 3,740 | 3,070 | 3,033 | 2,763 | 2,707 |
| $I/I_0$       | 23    | 11    | 100   | 56    | 15    | 55    | 26    | 17    |
| $d, \text{Å}$ | 2,662 | 2,647 | 2,632 | 2,192 | 2,159 | 2,071 | 2,05  | 1,947 |
| $I/I_0$       | 40    | 55    | 20    | 40    | 20    | 13    | 18    | 24    |

$\text{CaF}_2$  – флюорит.  
Сингония кубическая.  $a = 5,463$

|               |      |       |       |       |       |       |
|---------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 3,15 | 1,931 | 1,647 | 1,366 | 1,253 | 1,115 |
| $I/I_0$       | 94   | 100   | 35    | 12    | 10    | 16    |

$3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3 (\text{Na}_3\text{AlF}_6)$  – криолит.

Сингония моноклинная.  $a = 7,77$ ;  $b = 3,59$ ;  $c = 5,40$

|               |      |      |      |      |      |      |      |      |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $d, \text{Å}$ | 4,45 | 4,44 | 3,89 | 3,48 | 2,80 | 2,75 | 2,70 | 2,43 |
| $I/I_0$       | 55   | 40   | 65   | 12   | 25   | 100  | 16   | 25   |
| $d, \text{Å}$ | 2,36 | 2,34 | 2,32 | 2,27 | 1,94 |      |      |      |
| $I/I_0$       | 20   | 30   | 25   | 25   | 95   |      |      |      |

KCl – сильвин.

Сингония кубическая.  $a = 6,291$

|               |      |       |       |       |       |       |       |
|---------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 3,14 | 2,225 | 1,817 | 1,573 | 1,407 | 1,284 | 1,048 |
| $I/I_0$       | 100  | 37    | 10    | 5     | 9     | 5     | 2     |

$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – хлорид магния 6-водный (бишофит).

Сингония моноклинная.  $a = 9,871$ ;  $b = 7,113$ ;  $c = 6,079$

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 5,77  | 4,263 | 4,101 | 3,955 | 3,708 | 3,536 | 2,981 | 2,883 | 2,740 |
| $I/I_0$       | 17    | 20    | 100   | 30    | 10    | 30    | 35    | 65    | 35    |
| $d, \text{Å}$ | 2,728 | 2,643 | 2,306 | 2,232 | 2,051 | 1,849 | 1,844 | 1,778 | 1,727 |
| $I/I_0$       | 55    | 90    | 25    | 30    | 11    | 35    | 30    | 15    | 13    |

NaCl – галит.

Сингония кубическая.  $a = 5,640$

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 3,260 | 2,821 | 1,994 | 1,701 | 1,628 | 1,410 | 1,261 | 1,151 |
| $I/I_0$       | 13    | 100   | 55    | 2     | 15    | 6     | 11    | 7     |

$\text{NH}_4\text{Cl}$  – хлорид аммония.

Сингония кубическая.  $a = 3,875$

|               |      |      |      |       |       |      |       |
|---------------|------|------|------|-------|-------|------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 3,87 | 2,74 | 1,94 | 1,733 | 1,582 | 1,37 | 1,225 |
| $I/I_0$       | 25   | 100  | 8    | 6     | 25    | 6    | 6     |

FeS – пирит.

Сингония кубическая.  $a = 5,417$

|               |      |      |      |      |      |       |       |        |       |
|---------------|------|------|------|------|------|-------|-------|--------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 3,13 | 2,71 | 2,42 | 2,21 | 1,92 | 1,633 | 1,564 | 1,5025 | 1,445 |
| $I/I_0$       | 35   | 85   | 65   | 50   | 40   | 100   | 14    | 20     | 25    |

## Фосфорсодержащие соединения

$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  – хлорапатит.

Сингония гексагональная.  $a = 9,641$ ;  $c = 6,771$

|               |        |        |       |       |       |       |       |        |        |
|---------------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|
| $d, \text{Å}$ | 3,39   | 3,15   | 2,862 | 2,783 | 2,771 | 2,315 | 2,311 | 1,9633 | 1,8426 |
| $I/I_0$       | 10     | 10     | 90    | 90    | 100   | 18    | 20    | 25     | 14     |
| $d, \text{Å}$ | 1,8356 | 1,8219 |       |       |       |       |       |        |        |
| $I/I_0$       | 30     | 14     |       |       |       |       |       |        |        |

$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  – фторапатит.

Сингония гексагональная.  $a = 9,3684$ ;  $c = 6,8841$

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 3,442 | 3,167 | 3,067 | 2,800 | 2,772 | 2,702 | 2,624 | 2,250 | 1,937 |
| $I/I_0$       | 40    | 14    | 18    | 100   | 55    | 60    | 30    | 20    | 25    |
| $d, \text{Å}$ | 1,884 | 1,837 | 1,797 | 1,771 | 1,748 |       |       |       |       |
| $I/I_0$       | 14    | 30    | 16    | 14    | 14    |       |       |       |       |

$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  – гидроксилapatит.

Сингония гексагональная.  $a = 9,417$ ;  $c = 6,875$

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 8,170 | 4,070 | 3,880 | 3,440 | 3,170 | 3,080 | 2,814 | 2,778 | 2,720 |
| $I/I_0$       | 11    | 9     | 9     | 40    | 11    | 17    | 100   | 60    | 60    |
| $d, \text{Å}$ | 2,631 | 2,296 | 2,262 | 2,198 | 1,943 | 1,890 | 1,840 | 1,806 | 1,722 |
| $I/I_0$       | 25    | 7     | 20    | 9     | 30    | 15    | 40    | 20    | 20    |

$\alpha\text{-}3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  – ( $\alpha\text{-Ca}_3[\text{PO}_4]_2$ ) – трехкальциевый фосфат.

Сингония ромбическая.  $a = 15,22$ ;  $b = 20,71$ ;  $c = 9,109$

|               |       |       |       |       |       |      |      |      |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 7,31  | 5,18  | 4,00  | 3,91  | 3,88  | 3,69 | 3,66 | 3,01 | 2,947 |
| $I/I_0$       | 25    | 11    | 20    | 40    | 40    | 40   | 17   | 20   | 20    |
| $d, \text{Å}$ | 2,919 | 2,905 | 2,860 | 2,621 | 2,590 |      |      |      |       |
| $I/I_0$       | 35    | 100   | 30    | 50    | 30    |      |      |      |       |

$\beta\text{-}3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  – ( $\beta\text{-Ca}_3[\text{PO}_4]_2$ ) – кальциевый фосфат (витлокит).

Сингония гексагональная.  $a = 10,429$ ;  $c = 37,38$

|               |      |      |      |      |      |      |       |       |       |
|---------------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 8,15 | 6,49 | 5,21 | 4,06 | 3,45 | 3,21 | 2,880 | 2,757 | 2,607 |
| $I/I_0$       | 11   | 15   | 20   | 15   | 25   | 55   | 100   | 20    | 65    |

$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  – дигидрофосфат аммония.

Сингония тетрагональная.  $a = 7,502$ ;  $c = 7,554$

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 5,324 | 3,750 | 3,077 | 3,067 | 2,660 | 2,652 | 2,014 | 2,009 |
| $I/I_0$       | 100   | 55    | 85    | 90    | 20    | 20    | 35    | 40    |

$\alpha\text{-CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 - (\alpha\text{-CaP}_2\text{O}_5)$  – четырехкальциевый фосфат.

Сингония ромбическая.  $a = 8,524$ ;  $b = 12,644$ ;  $c = 5,309$

|               |       |       |       |       |       |       |       |      |      |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|
| $d, \text{Å}$ | 7,06  | 6,90  | 6,36  | 3,78  | 3,53  | 3,32  | 3,30  | 3,21 | 3,08 |
| $I/I_0$       | 25    | 40    | 30    | 35    | 35    | 50    | 100   | 95   | 55   |
| $d, \text{Å}$ | 2,296 | 2,771 | 2,696 | 2,610 | 2,590 | 2,450 | 2,426 | 2,06 | 1,90 |
| $I/I_0$       | 11    | 30    | 45    | 11    | 45    | 30    | 25    | 80   | 70   |

$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  – гидрофосфат аммония.

Сингония моноклинная.  $a = 10,735$ ;  $b = 6,689$ ;  $c = 8,000$

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 5,570 | 5,050 | 4,94  | 4,13  | 4,03  | 4,00  | 3,780 | 3,430 |
| $I/I_0$       | 75    | 100   | 65    | 40    | 20    | 30    | 50    | 20    |
| $d, \text{Å}$ | 3,370 | 3,220 | 3,140 | 3,060 | 3,040 | 2,820 | 2,799 | 2,542 |
| $I/I_0$       | 20    | 65    | 45    | 45    | 14    | 25    | 30    | 35    |

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  – гидрофосфат натрия 12-водный.

Сингония моноклинная.  $a = 15,71$ ;  $b = 9,015$ ;  $c = 12,77$

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 7,480 | 6,040 | 5,450 | 5,180 | 4,500 | 4,330 | 4,170 | 4,000 | 3,900 |
| $I/I_0$       | 11    | 13    | 100   | 15    | 25    | 60    | 20    | 40    | 20    |
| $d, \text{Å}$ | 3,740 | 3,480 | 3,160 | 2,996 | 2,966 | 2,950 | 2,933 | 2,915 | 2,885 |
| $I/I_0$       | 13    | 17    | 11    | 35    | 13    | 35    | 30    | 25    | 35    |
| $d, \text{Å}$ | 2,840 | 2,831 | 2,792 | 2,726 | 2,716 | 2,687 | 2,640 | 2,471 |       |
| $I/I_0$       | 45    | 35    | 25    | 25    | 20    | 35    | 11    | 30    |       |

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – гидрофосфат натрия 7-водный.

Сингония моноклинная.  $a = 7,305$ ;  $b = 11,000$ ;  $c = 6,627$

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 6,050 | 5,640 | 5,510 | 5,200 | 4,700 | 4,250 | 4,220 | 3,440 | 3,350 |
| $I/I_0$       | 20    | 12    | 25    | 20    | 60    | 80    | 60    | 16    | 14    |
| $d, \text{Å}$ | 3,270 | 3,150 | 3,025 | 2,917 | 2,869 | 2,860 | 2,822 |       |       |
| $I/I_0$       | 25    | 10    | 40    | 65    | 10    | 35    | 100   |       |       |

## Силикаты

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - (\text{Al}_2\text{O}[\text{SiO}_4])$  – силлиманит.

Сингония ромбическая.  $a = 7,795$ ;  $b = 7,90$ ;  $c = 5,56$

|               |      |      |      |       |       |       |       |       |       |
|---------------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 5,54 | 4,53 | 3,82 | 3,52  | 3,49  | 2,77  | 2,48  | 2,47  | 2,27  |
| $I/I_0$       | 100  | 90   | 70   | 60    | 40    | 90    | 20    | 50    | 40    |
| $d, \text{Å}$ | 2,26 | 2,17 | 2,03 | 1,975 | 1,892 | 1,896 | 1,811 | 1,754 | 1,525 |
| $I/I_0$       | 40   | 90   | 10   | 20    | 20    | 20    | 20    | 30    | 30    |

$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - (\text{Al}_2\text{O}[\text{SiO}_4])$  – андалузит.

Сингония ромбическая.  $a = 7,76$ ;  $b = 7,90$ ;  $c = 5,56$

|               |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $d, \text{Å}$ | 6,26 | 5,71 | 5,10 | 4,61 | 3,99 | 3,55 | 3,11 | 2,81 | 2,53 |
| $I/I_0$       | 40   | 80   | 60   | 100  | 80   | 80   | 40   | 80   | 70   |
| $d, \text{Å}$ | 2,46 | 2,93 | 2,29 | 2,18 | 1,91 | 1,86 | 1,82 | 1,77 | 1,72 |
| $I/I_0$       | 40   | 80   | 80   | 80   | 40   | 40   | 60   | 60   | 20   |
| $d, \text{Å}$ | 1,69 | 1,66 | 1,60 | 1,55 | 1,52 | 1,49 | 1,39 |      |      |
| $I/I_0$       | 20   | 60   | 60   | 60   | 20   | 100  | 70   |      |      |

$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - (\text{Al}_4\text{O}[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_{12}])$  – муллит.

Сингония ромбическая.  $a = 7,49$ ;  $b = 7,63$ ;  $c = 2,87$

|               |      |       |       |       |       |       |      |      |      |
|---------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|
| $d, \text{Å}$ | 5,39 | 3,43  | 3,39  | 2,89  | 2,69  | 2,54  | 2,43 | 2,29 | 2,21 |
| $I/I_0$       | 50   | 95    | 100   | 20    | 40    | 50    | 14   | 20   | 60   |
| $d, \text{Å}$ | 2,12 | 1,841 | 1,795 | 1,700 | 1,694 | 1,579 |      |      |      |
| $I/I_0$       | 25   | 10    | 52    | 14    | 10    | 12    |      |      |      |

$\alpha\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2 - (\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9])$  – псевдоволластонит.

Сингония триклинная.  $a = 6,90$ ;  $b = 11,57$ ;  $c = 19,65$

|               |      |      |      |      |      |      |      |       |       |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 5,10 | 4,39 | 3,97 | 3,75 | 3,20 | 2,79 | 2,09 | 2,53  | 2,46  |
| $I/I_0$       | 20   | 40   | 10   | 20   | 100  | 80   | 10   | 10    | 60    |
| $d, \text{Å}$ | 2,35 | 2,21 | 2,17 | 2,10 | 2,03 | 1,96 | 1,94 | 1,822 | 1,742 |
| $I/I_0$       | 20   | 20   | 20   | 20   | 10   | 80   | 10   | 30    | 20    |

$\beta\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2 - (\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9])$  – параволластонит.

Сингония моноклинная.  $a = 15,33$ ;  $b = 7,28$ ;  $c = 7,07$

|               |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $d, \text{Å}$ | 7,70 | 3,83 | 3,52 | 3,31 | 3,09 | 2,97 | 2,80 | 2,72 | 2,55 |
| $I/I_0$       | 40   | 80   | 80   | 80   | 30   | 100  | 10   | 10   | 30   |
| $d, \text{Å}$ | 2,47 | 2,33 | 2,29 | 2,18 | 2,01 | 1,98 | 1,88 | 1,83 | 1,75 |
| $I/I_0$       | 60   | 40   | 40   | 60   | 20   | 20   | 20   | 60   | 40   |

$\gamma$ -CaO · SiO<sub>2</sub> – (Ca<sub>3</sub>[Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>]) – волластонит.

Сингония триклинная.  $a = 7,88$ ;  $b = 7,27$ ;  $c = 7,03$

|               |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $d, \text{Å}$ | 7,70 | 4,05 | 3,83 | 3,52 | 3,31 | 3,09 | 2,97 | 2,80 | 2,72 |
| $I/I_0$       | 40   | 10   | 80   | 80   | 80   | 30   | 100  | 10   | 10   |
| $d, \text{Å}$ | 2,55 | 2,47 | 2,33 | 2,29 | 2,18 | 2,01 | 1,98 | 1,91 | 1,88 |
| $I/I_0$       | 30   | 60   | 40   | 40   | 60   | 20   | 20   | 20   | 20   |
| $d, \text{Å}$ | 1,86 | 1,83 | 1,75 | 1,72 |      |      |      |      |      |
| $I/I_0$       | 10   | 60   | 40   | 60   |      |      |      |      |      |

2CaO · SiO<sub>2</sub> – (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) – двухкальциевый силикат.

Сингония ромбическая.  $a = 18,80$ ;  $b = 11,07$ ;  $c = 6,85$

|               |      |       |       |       |       |       |
|---------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 3,17 | 2,919 | 2,789 | 2,778 | 2,721 | 2,386 |
| $I/I_0$       | 10   | 12    | 65    | 75    | 100   | 10    |

$\alpha$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> – силикат кальция.

Сингония орторомбическая.  $a = 6,748$ ;  $b = 5,494$ ;  $c = 9,261$

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 4,650 | 3,810 | 3,370 | 2,873 | 2,747 | 2,690 | 2,366 | 2,232 | 2,186 |
| $I/I_0$       | 30    | 30    | 30    | 30    | 100   | 75    | 30    | 30    | 50    |

$\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> – ларнит.

Сингония моноклинная.  $a = 5,51$ ;  $b = 5,49$ ;  $c = 9,32$

|               |      |      |      |      |       |       |       |       |
|---------------|------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 4,57 | 3,24 | 3,05 | 2,88 | 2,81  | 2,79  | 2,75  | 2,72  |
| $I/I_0$       | 17   | 13   | 12   | 24   | 18    | 90    | 100   | 99    |
| $d, \text{Å}$ | 2,61 | 2,58 | 2,50 | 2,49 | 2,305 | 2,282 | 2,189 | 2,106 |
| $I/I_0$       | 78   | 19   | 13   | 27   | 18    | 37    | 64    | 19    |

$\gamma$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> – двухкальциевый силикат (шеннонит).

Сингония ромбическая.  $a = 11,371$ ;  $b = 6,78$ ;  $c = 5,09$

|               |      |      |      |      |       |       |       |       |       |
|---------------|------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 5,68 | 4,36 | 4,07 | 3,83 | 3,79  | 3,39  | 3,04  | 2,91  | 2,77  |
| $I/I_0$       | 16   | 33   | 15   | 36   | 11    | 13    | 79    | 15    | 63    |
| $d, \text{Å}$ | 2,74 | 2,62 | 2,53 | 2,48 | 1,917 | 1,896 | 1,825 | 1,814 | 1,769 |
| $I/I_0$       | 100  | 10   | 16   | 22   | 19    | 14    | 18    | 14    | 14    |

$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - (\text{Ca}_3\text{SiO}_5)$  – трехкальциевый силикат.

Сингония моноклинная.  $a = 12,233$ ;  $b = 7,034$ ;  $c = 24,960$

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 5,93  | 3,036 | 3,025 | 2,962 | 2,773 | 2,748 | 2,604 | 2,316 |
| $I/I_0$       | 12    | 40    | 75    | 25    | 85    | 45    | 100   | 20    |
| $d, \text{Å}$ | 2,181 | 2,165 | 1,930 | 1,764 | 1,758 | 1,539 |       |       |
| $I/I_0$       | 60    | 15    | 13    | 55    | 30    | 20    |       |       |

$2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 - (\text{Fe}_2[\text{SiO}_4])$  – фаялит.

Сингония ромбическая.  $a = 4,80$ ;  $b = 10,59$ ;  $c = 6,16$

|               |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $d, \text{Å}$ | 5,20 | 4,38 | 3,98 | 3,78 | 3,55 | 3,05 | 3,83 | 2,63 | 2,56 |
| $I/I_0$       | 40   | 20   | 50   | 20   | 80   | 40   | 90   | 50   | 70   |
| $d, \text{Å}$ | 2,50 | 2,41 | 2,35 | 2,31 | 2,19 | 2,07 |      |      |      |
| $I/I_0$       | 100  | 50   | 20   | 60   | 50   | 40   |      |      |      |

$\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 - (\text{Mg}[\text{SiO}_3])$  – клиноэнстатит.

Сингония моноклинная.  $a = 9,12$ ;  $b = 8,86$ ;  $c = 5,24$

|               |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $d, \text{Å}$ | 4,42 | 4,32 | 3,28 | 3,16 | 2,97 | 2,87 | 2,54 | 2,52 | 2,44 |
| $I/I_0$       | 10   | 10   | 60   | 60   | 90   | 100  | 40   | 40   | 40   |
| $d, \text{Å}$ | 2,42 | 2,36 | 2,08 | 1,98 | 1,78 | 1,72 | 1,60 | 1,52 | 1,46 |
| $I/I_0$       | 20   | 10   | 60   | 10   | 20   | 20   | 80   | 40   | 40   |

$\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 - (\text{Mg}[\text{SiO}_3])$  – энстатит.

Сингония ромбическая.  $a = 18,22$ ;  $b = 8,829$ ;  $c = 5,192$

|                        |      |      |      |      |      |       |       |       |       |
|------------------------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$          | 3,30 | 3,17 | 2,94 | 2,87 | 2,83 | 2,70  | 2,53  | 2,49  | 2,47  |
| $I/I_0$                | 35   | 100  | 45   | 85   | 25   | 25    | 45    | 50    | 31    |
| $d, \text{Å} \cdot 10$ | 2,11 | 2,06 | 2,02 | 1,98 | 1,96 | 1,786 | 1,702 | 1,679 | 1,603 |
| $I/I_0$                | 30   | 14   | 10   | 14   | 25   | 10    | 10    | 10    | 20    |

$\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2 - (\text{Zn}[\text{SiO}_3])$  – метасиликат цинка.

Сингония кубическая.  $a = 3,92$

|               |      |      |      |      |       |       |       |       |
|---------------|------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 2,26 | 1,96 | 1,39 | 1,18 | 1,136 | 0,978 | 0,877 | 0,802 |
| $I/I_0$       | 100  | 60   | 40   | 50   | 10    | 10    | 30    | 45    |

$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 - (\text{Na}_2[\text{SiO}_3])$  – метасиликат натрия.

Сингония ромбическая.  $a = 6,078$ ;  $c = 4,825$

|               |      |      |      |      |      |       |       |      |
|---------------|------|------|------|------|------|-------|-------|------|
| $d, \text{Å}$ | 5,26 | 3,56 | 3,04 | 2,57 | 2,41 | 1,889 | 1,756 | 1,45 |
| $I/I_0$       | 40   | 40   | 100  | 45   | 50   | 25    | 25    | 10   |

$2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 - (\text{Na}_2[\text{SiO}_4])$  – ортосиликат натрия.  
Сингония триклинная.  $a = 5,58$ ;  $b = 6,2$ ;  $c = 8,51$

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 7,97  | 5,16  | 4,86  | 4,46  | 4,41  | 4,24  | 3,77  | 3,50  | 3,49  |
| $I/I_0$       | 20    | 40    | 70    | 40    | 50    | 40    | 60    | 50    | 60    |
| $d, \text{Å}$ | 3,22  | 3,08  | 3,06  | 3,011 | 2,737 | 2,715 | 2,668 | 2,634 | 2,622 |
| $I/I_0$       | 40    | 40    | 40    | 20    | 20    | 20    | 70    | 40    | 70    |
| $d, \text{Å}$ | 2,571 | 2,481 | 2,421 | 2,317 | 2,276 | 2,256 | 2,230 | 2,210 | 2,168 |
| $I/I_0$       | 80    | 50    | 20    | 80    | 100   | 20    | 40    | 50    | 80    |
| $d, \text{Å}$ | 2,114 | 2,064 | 2,012 | 1,932 | 1,887 | 1,851 | 1,833 | 1,830 | 1,783 |
| $I/I_0$       | 60    | 40    | 60    | 40    | 50    | 40    | 40    | 40    | 40    |

$2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2 - (\text{Zn}_2[\text{SiO}_4])$  – виллемит.  
Сингония тригональная.  $a = 13,94$ ;  $c = 9,309$

|               |      |      |      |      |      |      |      |       |       |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 6,98 | 4,10 | 4,03 | 3,49 | 2,84 | 2,63 | 2,31 | 1,859 | 1,551 |
| $I/I_0$       | 14   | 16   | 33   | 72   | 100  | 86   | 50   | 40    | 17    |

$\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2 - (\text{Zr}[\text{SiO}_4])$  – циркон.  
Сингония тетрагональная.  $a = 6,60$ ;  $c = 5,979$

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 4,434 | 3,302 | 2,518 | 2,336 | 2,066 | 1,908 | 1,751 | 1,712 | 1,651 |
| $I/I_0$       | 45    | 100   | 45    | 10    | 20    | 14    | 12    | 40    | 14    |

$\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - (\text{Ba}[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_8])$  – цельзиан.  
Сингония моноклинная.  $a = 8,589$ ;  $b = 13,008$ ;  $c = 14,349$

|               |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $d, \text{Å}$ | 4,61 | 3,90 | 3,80 | 3,63 | 3,55 | 3,47 | 3,35 | 3,28 | 3,26 |
| $I/I_0$       | 30   | 18   | 55   | 30   | 45   | 100  | 100  | 45   | 60   |
| $d, \text{Å}$ | 3,02 | 2,77 | 2,6  | 2,58 | 2,55 | 2,42 | 2,33 |      |      |
| $I/I_0$       | 95   | 50   | 20   | 75   | 10   | 14   | 14   |      |      |

$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - (\text{Ca}[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_8])$  – анортит.  
Сингония триклинная.  $a = 8,184$ ;  $b = 12,865$ ;  $c = 14,15$

|               |      |      |      |       |       |      |      |      |      |
|---------------|------|------|------|-------|-------|------|------|------|------|
| $d, \text{Å}$ | 4,69 | 4,04 | 3,92 | 3,78  | 3,76  | 3,62 | 3,47 | 3,37 | 3,26 |
| $I/I_0$       | 11   | 60   | 11   | 20    | 13    | 25   | 11   | 25   | 55   |
| $d, \text{Å}$ | 3,21 | 3,20 | 3,18 | 3,12  | 3,04  | 2,95 | 2,93 | 2,83 | 2,66 |
| $I/I_0$       | 35   | 100  | 75   | 45    | 17    | 25   | 17   | 19   | 11   |
| $d, \text{Å}$ | 2,52 | 2,50 | 2,14 | 1,933 | 1,838 |      |      |      |      |
| $I/I_0$       | 25   | 25   | 15   | 13    | 17    |      |      |      |      |

$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - (\text{Ca}_2\text{Al}[\text{SiAlO}_7])$  – галенит.

Сингония тетрагональная.  $a = 7,69$ ;  $c = 5,10$

|               |      |      |      |      |      |      |      |       |       |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 3,67 | 3,07 | 2,85 | 2,43 | 2,40 | 2,29 | 2,04 | 1,754 | 1,519 |
| $I/I_0$       | 20   | 25   | 100  | 20   | 22   | 13   | 15   | 35    | 15    |

$\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2 - (\text{CaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6])$  – геденбергит.

Сингония моноклинная.  $a = 9,873$ ;  $b = 9,049$ ;  $c = 5,264$

|               |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $d, \text{Å}$ | 6,45 | 4,70 | 4,45 | 3,24 | 2,97 | 2,87 | 2,56 | 2,53 | 2,51 |
| $I/I_0$       | 20   | 10   | 10   | 20   | 100  | 10   | 30   | 50   | 10   |
| $d, \text{Å}$ | 2,32 | 2,22 | 2,13 | 2,10 | 2,02 | 1,87 | 1,76 | 1,63 | 1,61 |
| $I/I_0$       | 10   | 20   | 30   | 20   | 10   | 10   | 30   | 30   | 20   |

$\beta\text{-Li}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 - (\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6])$  – сподумен.

Сингония тетрагональная.  $a = 7,54$ ;  $c = 9,156$

|               |      |      |      |      |
|---------------|------|------|------|------|
| $d, \text{Å}$ | 3,91 | 3,49 | 3,47 | 3,16 |
| $I/I_0$       | 35   | 100  | 20   | 14   |

$\alpha\text{-K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 - (\text{K}[\text{AlSi}_2\text{O}_6])$  – лейцит (высокотемпературный).

Сингония кубическая.  $a = 13,40$

|               |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $d, \text{Å}$ | 5,54 | 5,39 | 4,75 | 3,78 | 3,60 | 3,52 | 3,44 | 3,27 | 3,09 |
| $I/I_0$       | 50   | 80   | 40   | 30   | 40   | 35   | 85   | 100  | 35   |
| $d, \text{Å}$ | 3,04 | 2,92 | 2,84 | 2,81 | 2,64 | 2,60 | 2,49 | 2,37 | 2,33 |
| $I/I_0$       | 30   | 70   | 70   | 55   | 40   | 20   | 30   | 65   | 30   |

$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 - (\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8])$  – микроклин.

Сингония триклинная.  $a = 8,581$ ;  $b = 12,961$ ;  $c = 7,223$

|               |      |      |      |      |       |       |       |       |       |
|---------------|------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 4,22 | 3,83 | 3,70 | 3,66 | 3,60  | 3,49  | 3,47  | 3,37  | 3,29  |
| $I/I_0$       | 100  | 25   | 40   | 10   | 10    | 30    | 20    | 40    | 60    |
| $d, \text{Å}$ | 3,26 | 3,25 | 3,24 | 3,03 | 2,954 | 2,907 | 2,621 | 2,522 | 2,159 |
| $I/I_0$       | 80   | 80   | 40   | 14   | 20    | 18    | 20    | 25    | 30    |

$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 - (\text{K}[\text{Si}_3\text{AlO}_8])$  – ортоклаз (низкотемпературный).

Сингония триклинная.  $a = 8,44$ ;  $b = 13,00$ ;  $c = 7,21$

|               |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $d, \text{Å}$ | 3,47 | 3,31 | 3,28 | 3,24 | 2,99 | 2,90 | 2,89 | 2,77 | 2,60 |
| $I/I_0$       | 52   | 100  | 59   | 54   | 50   | 25   | 11   | 22   | 18   |
| $d, \text{Å}$ | 2,58 | 2,38 | 2,17 | 2,12 | 2,01 | 1,97 |      |      |      |
| $I/I_0$       | 21   | 12   | 25   | 11   | 13   | 12   |      |      |      |

$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - (\text{Li}[\text{SiAlO}_4])$  – эвкрипит.

Сингония гексагональная.  $a = 5,25$ ;  $b = 5,259$ ;  $c = 11,129$

|               |      |      |      |      |      |       |       |       |
|---------------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 4,55 | 3,53 | 2,63 | 2,27 | 1,91 | 1,643 | 1,463 | 1,441 |
| $I/I_0$       | 20   | 100  | 10   | 10   | 40   | 25    | 12    | 16    |

$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 - (\text{Li}[\text{Si}_2\text{AlO}_6])$  – сподумен.

Сингония моноклинная.  $a = 9,466$ ;  $b = 8,394$ ;  $c = 5,221$

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 6,12  | 4,45  | 4,36  | 4,205 | 3,444 | 3,190 | 2,921 | 2,860 | 2,793 |
| $I/I_0$       | 40    | 25    | 35    | 75    | 35    | 35    | 100   | 12    | 90    |
| $d, \text{Å}$ | 2,669 | 2,450 | 2,335 | 2,107 | 2,059 | 1,929 | 1,863 |       |       |
| $I/I_0$       | 10    | 30    | 10    | 14    | 10    | 10    | 18    |       |       |

$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2 - (\text{Li}[\text{Si}_4\text{AlO}_{10}])$  – петалит.

Сингония моноклинная.  $a = 15,18$ ;  $b = 5,139$ ;  $c = 11,75$

|               |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 3,73 | 3,67 | 3,65 | 3,51 | 3,10 | 2,57 | 2,07 | 2,06 | 1,934 |
| $I/I_0$       | 25   | 85   | 60   | 40   | 10   | 16   | 12   | 10   | 18    |

$2\text{MgO} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{Mg}_2\text{Al}_3[\text{Si}_5\text{AlO}_{18}])$  – кордиерит.

Сингония гексагональная.  $a = 9,770$ ;  $c = 9,352$

|               |      |       |       |       |       |      |      |      |      |
|---------------|------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|------|
| $d, \text{Å}$ | 8,48 | 4,89  | 4,68  | 4,09  | 3,78  | 3,14 | 3,03 | 2,64 | 2,34 |
| $I/I_0$       | 100  | 30    | 16    | 56    | 55    | 65   | 85   | 25   | 12   |
| $d, \text{Å}$ | 2,10 | 1,875 | 1,800 | 1,688 | 1,588 |      |      |      |      |
| $I/I_0$       | 12   | 16    | 10    | 30    | 10    |      |      |      |      |

$\text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 - (\text{MgCa}[\text{Si}_2\text{O}_6])$  – диопсид.

Сингония моноклинная.  $a = 9,75$ ;  $b = 8,926$ ;  $c = 5,252$

|               |      |      |      |      |       |       |      |      |      |
|---------------|------|------|------|------|-------|-------|------|------|------|
| $d, \text{Å}$ | 3,35 | 3,23 | 2,99 | 2,95 | 2,89  | 2,57  | 2,53 | 2,52 | 2,30 |
| $I/I_0$       | 11   | 25   | 100  | 25   | 30    | 20    | 40   | 30   | 15   |
| $d, \text{Å}$ | 2,22 | 2,20 | 2,13 | 2,04 | 1,755 | 1,625 |      |      |      |
| $I/I_0$       | 13   | 11   | 15   | 13   | 11    | 25    |      |      |      |

$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 - (\text{Na}_2\text{Ca}_3[\text{Si}_6\text{O}_{16}])$  – девитрит.

Сингония триклинная.  $a = 10,102$ ;  $b = 10,68$ ;  $c = 7,232$

|               |      |      |      |      |      |      |       |       |       |
|---------------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 4,76 | 4,17 | 3,84 | 3,31 | 3,25 | 2,99 | 2,78  | 2,56  | 2,50  |
| $I/I_0$       | 35   | 40   | 20   | 80   | 70   | 100  | 14    | 35    | 12    |
| $d, \text{Å}$ | 2,48 | 2,32 | 2,16 | 2,06 | 2,03 | 2,01 | 1,885 | 1,841 | 1,808 |
| $I/I_0$       | 30   | 35   | 18   | 10   | 10   | 16   | 12    | 40    | 25    |

$\beta\text{-Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 - (\text{Na}[\text{Si}_3\text{AlO}_8])$  – альбит (низкотемпературный).  
Сингония триклинная.  $a = 8,138$ ;  $b = 12,79$ ;  $c = 7,161$

|               |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $d, \text{Å}$ | 4,03 | 3,85 | 3,77 | 3,68 | 3,66 | 3,50 | 3,48 | 3,37 | 3,22 |
| $I/I_0$       | 100  | 10   | 25   | 25   | 60   | 12   | 10   | 14   | 65   |
| $d, \text{Å}$ | 3,20 | 3,19 | 3,17 | 3,15 | 2,96 | 2,93 | 2,64 | 2,56 | 2,44 |
| $I/I_0$       | 55   | 55   | 20   | 50   | 25   | 30   | 10   | 25   | 35   |

$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - (\text{Na}[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_8])$  – нефелин (низкотемпературный).  
Сингония гексагональная.  $a = 9,978$ ;  $c = 8,440$

|               |       |       |       |       |       |       |       |      |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 4,989 | 4,321 | 4,280 | 4,165 | 3,834 | 3,266 | 3,040 | 3,00 | 2,881 |
| $I/I_0$       | 10    | 35    | 12    | 80    | 100   | 70    | 18    | 100  | 35    |
| $d, \text{Å}$ | 2,570 | 2,496 | 2,397 | 2,336 | 2,304 | 2,083 | 2,077 |      |       |
| $I/I_0$       | 50    | 14    | 10    | 35    | 205   | 16    | 10    |      |       |

$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – натролит.

Сингония моноклинная.  $a = 18,295$ ;  $b = 18,615$ ;  $c = 6,603$

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 6,550 | 5,890 | 4,660 | 4,580 | 4,350 | 4,150 | 3,190 | 3,160 |
| $I/I_0$       | 60    | 85    | 25    | 16    | 70    | 35    | 45    | 50    |
| $d, \text{Å}$ | 3,110 | 2,940 | 2,870 | 2,850 | 2,570 | 2,200 | 2,180 | 1,798 |
| $I/I_0$       | 25    | 35    | 80    | 100   | 20    | 20    | 16    | 20    |

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - (\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5] \cdot (\text{OH})_4)$  – каолинит.

Сингония триклинная.  $a = 5,155$ ;  $b = 8,959$ ;  $c = 7,407$

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 7,17  | 4,478 | 4,366 | 4,186 | 4,139 | 3,847 | 3,745 | 3,579 | 3,376 |
| $I/I_0$       | 100   | 35    | 60    | 45    | 35    | 40    | 25    | 80    | 35    |
| $d, \text{Å}$ | 3,155 | 3,107 | 2,454 | 2,566 | 2,553 | 2,535 | 2,519 | 2,495 | 2,385 |
| $I/I_0$       | 20    | 20    | 20    | 35    | 25    | 35    | 10    | 45    | 25    |
| $d, \text{Å}$ | 2,347 | 2,338 | 2,293 | 2,253 | 2,218 | 2,197 | 2,186 | 2,151 | 2,133 |
| $I/I_0$       | 40    | 40    | 35    | 20    | 10    | 20    | 20    | 10    | 20    |
| $d, \text{Å}$ | 2,116 | 2,093 | 2,064 | 1,997 | 1,987 | 1,974 | 1,952 | 1,939 |       |
| $I/I_0$       | 10    | 10    | 20    | 35    | 35    | 20    | 20    | 35    |       |

$(\text{Al}, \text{Mg})_2 \cdot (\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  – монтмориллонит.

Сингония моноклинная.  $a = 5,15$ ;  $b = 8,95$

|               |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $d, \text{Å}$ | 15,3 | 5,15 | 4,50 | 3,07 | 2,61 | 2,55 | 2,41 | 2,24 | 2,16 |
| $I/I_0$       | 100  | 80   | 100  | 100  | 100  | 100  | 40   | 20   | 20   |
| $d, \text{Å}$ | 1,91 | 1,71 | 1,68 | 1,50 | 1,29 | 1,25 |      |      |      |
| $I/I_0$       | 20   | 60   | 100  | 100  | 60   | 60   |      |      |      |

$5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - (\text{Ca}_5(\text{OH})_2 \cdot \text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}) -$  тоберморит.  
Сингония ромбическая.  $a = 11,27$ ;  $b = 7,35$ ;  $c = 22,74$

|               |       |       |       |       |       |      |      |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 11,3  | 5,48  | 3,53  | 3,31  | 3,08  | 2,98 | 2,82 | 2,528 | 2,264 |
| $I/I_0$       | 80    | 25    | 20    | 18    | 100   | 65   | 40   | 12    | 14    |
| $d, \text{Å}$ | 2,146 | 2,001 | 1,842 | 1,673 | 1,627 |      |      |       |       |
| $I/I_0$       | 16    | 20    | 40    | 20    | 10    |      |      |       |       |

$2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - (\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) -$  гиролит.  
Сингония гексагональная.  $a = 9,72$ ;  $c = 22,13$

|               |       |       |       |       |       |       |      |      |      |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|
| $d, \text{Å}$ | 9,6   | 7,9   | 6,4   | 4,68  | 4,24  | 3,84  | 3,36 | 3,15 | 3,02 |
| $I/I_0$       | 60    | 40    | 40    | 40    | 80    | 40    | 100  | 60   | 20   |
| $d, \text{Å}$ | 2,92  | 2,85  | 2,65  | 2,58  | 2,52  | 2,45  | 2,29 | 2,25 | 2,12 |
| $I/I_0$       | 20    | 80    | 80    | 20    | 20    | 40    | 40   | 60   | 40   |
| $d, \text{Å}$ | 2,095 | 2,060 | 1,990 | 1,940 | 1,884 | 1,813 |      |      |      |
| $I/I_0$       | 40    | 20    | 20    | 20    | 60    | 30    |      |      |      |

$\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - (\text{KAl}_2[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}] \cdot (\text{OH})_2) -$  мусковит.  
Сингония моноклинная.  $a = 5,208$ ;  $b = 8,995$ ;  $c = 10,275$

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 10,08 | 5,04  | 4,49  | 4,35  | 4,11  | 3,66  | 3,36  | 3,07  |
| $I/I_0$       | 100   | 37    | 90    | 27    | 16    | 60    | 100   | 50    |
| $d, \text{Å}$ | 2,689 | 2,582 | 2,565 | 2,550 | 2,156 | 2,013 | 1,668 | 1,499 |
| $I/I_0$       | 16    | 50    | 90    | 22    | 20    | 32    | 18    | 33    |

$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10} \cdot (\text{OH})_2 - (\text{KMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}] \cdot \text{OH}_2) -$  биотит.  
Сингония моноклинная.  $a = 5,314$ ;  $b = 9,206$ ;  $c = 10,314$

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 10,2  | 5,079 | 4,602 | 3,940 | 3,671 | 3,389 | 2,935 | 2,618 |
| $I/I_0$       | 100   | 16    | 25    | 16    | 25    | 95    | 25    | 85    |
| $d, \text{Å}$ | 2,539 | 2,508 | 2,435 | 2,178 | 2,031 | 2,002 | 1,684 | 1,534 |
| $I/I_0$       | 18    | 12    | 45    | 35    | 35    | 16    | 20    | 40    |

$\text{KAl}_2[(\text{Al},\text{Si})_4 \cdot \text{O}_{10}] \cdot (\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} -$  иллит.  
Сингония моноклинная.  $a = 5,222$ ;  $b = 9,018$ ;  $c = 20,143$

|               |      |      |      |       |      |      |      |      |
|---------------|------|------|------|-------|------|------|------|------|
| $d, \text{Å}$ | 10,0 | 4,95 | 4,48 | 4,69  | 3,33 | 2,87 | 2,61 | 2,51 |
| $I/I_0$       | 100  | 20   | 20   | 20    | 10   | 10   | 60   | 10   |
| $d, \text{Å}$ | 2,42 | 3,16 | 1,98 | 1,667 | 1,53 |      |      |      |
| $I/I_0$       | 40   | 20   | 10   | 30    | 60   |      |      |      |

$K(Fe^{3+}, Al, Mg)_2 \cdot [Si_3(Si, Al) \cdot O_{10}] \cdot (OH)_2 \cdot nH_2O$  – глауконит.  
Сингония моноклинная.  $a = 5,24$ ;  $b = 9,07$ ;  $c = 10,16$

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 10,1  | 9,53  | 4,35  | 4,12  | 3,63  | 3,33  | 3,09  | 2,67  | 2,587 |
| $I/I_0$       | 100   | 80    | 20    | 10    | 40    | 10    | 40    | 10    | 100   |
| $d, \text{Å}$ | 2,396 | 2,163 | 2,213 | 2,154 | 1,994 | 1,715 | 1,511 | 1,495 | 1,307 |
| $I/I_0$       | 60    | 20    | 10    | 20    | 20    | 10    | 60    | 10    | 30    |

$K_2O \cdot 6MgO \cdot 6SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O$  – флогопит.

Сингония моноклинная.  $a = 5,31$ ;  $b = 9,21$ ;  $c = 10,13$

|               |       |       |       |       |       |       |        |        |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 9,976 | 4,605 | 4,547 | 3,920 | 3,646 | 3,383 | 3,325  | 3,133  | 2,901 |
| $I/I_0$       | 100   | 12    | 16    | 14    | 38    | 54    | 44     | 51     | 36    |
| $d, \text{Å}$ | 2,936 | 2,647 | 2,617 | 2,249 | 2,166 | 1,995 | 1,9876 | 1,6654 |       |
| $I/I_0$       | 17    | 22    | 65    | 42    | 36    | 11    | 13     | 30     |       |

$3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O - (Mg_3[Si_4O_{10}] \cdot (OH)_2)$  – тальк (стеатит).

Сингония моноклинная.  $a = 5,287$ ;  $b = 9,171$ ;  $c = 18,964$

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |  |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--|
| $d, \text{Å}$ | 9,350 | 4,59  | 4,56  | 4,53  | 4,12  | 2,635 | 2,610 | 2,597 |  |
| $I/I_0$       | 100   | 45    | 23    | 12    | 40    | 18    | 14    | 20    |  |
| $d, \text{Å}$ | 2,589 | 2,496 | 2,479 | 2,464 | 2,457 |       |       |       |  |
| $I/I_0$       | 14    | 20    | 30    | 14    | 10    |       |       |       |  |

$(Mg, Fe, Al)_3 \cdot (Si, Al)_4 \cdot O_{10} \cdot (OH)_2 \cdot 4H_2O$  – вермикулит.

Сингония моноклинная.  $a = 5,24$ ;  $b = 9,17$ ;  $c = 28,60$

|               |       |       |       |       |       |      |      |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 14,2  | 4,17  | 4,76  | 4,57  | 4,41  | 3,56 | 2,85 | 2,615 | 2,570 |
| $I/I_0$       | 100   | 15    | 10    | 60    | 10    | 25   | 30   | 50    | 50    |
| $d, \text{Å}$ | 2,525 | 1,665 | 1,528 | 1,514 | 1,502 |      |      |       |       |
| $I/I_0$       | 45    | 15    | 70    | 25    | 15    |      |      |       |       |

## Соединения

$\alpha-Al(OH)_3$  – гиббсит (гидраргиллит).

Сингония моноклинная.  $a = 8,641$ ;  $b = 5,07$ ;  $c = 9,72$

|               |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $d, \text{Å}$ | 4,82 | 4,34 | 4,38 | 3,35 | 2,44 | 2,37 | 2,03 | 2,98 | 2,74 |
| $I/I_0$       | 100  | 40   | 20   | 10   | 16   | 20   | 12   | 10   | 10   |

$\text{AlO}(\text{OH}) - 1/2(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  – диаспор.

Сингония ромбическая.  $a = 4,396$ ;  $b = 9,426$ ;  $c = 2,844$

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 4,71  | 3,99  | 3,214 | 2,558 | 2,317 | 2,131 | 2,077 | 1,712 | 1,633 |
| $I/I_0$       | 13    | 100   | 10    | 30    | 56    | 52    | 49    | 15    | 43    |
| $d, \text{Å}$ | 1,608 | 1,480 | 1,423 | 1,376 |       |       |       |       |       |
| $I/I_0$       | 12    | 20    | 12    | 16    |       |       |       |       |       |

$\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 - (\text{FeCr}_2\text{O}_4)$  – хромит.

Сингония кубическая.  $a = 8,348$

|               |      |      |      |      |      |      |      |      |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $d, \text{Å}$ | 4,83 | 2,95 | 2,51 | 2,08 | 1,91 | 1,71 | 1,61 | 1,49 |
| $I/I_0$       | 50   | 50   | 100  | 50   | 75   | 25   | 75   | 75   |

$\text{Ca}_2(\text{Al, Fe})_2\text{O}_5$  – алюмоферрит кальция.

Сингония орторомбическая.  $a = 5,567$ ;  $b = 14,521$ ;  $c = 5,349$

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 7,250 | 3,654 | 2,784 | 2,673 | 2,644 | 2,576 | 2,051 | 1,928 | 1,815 |
| $I/I_0$       | 45    | 16    | 25    | 35    | 100   | 17    | 35    | 35    | 45    |

$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{CaAl}_2\text{O}_4)$  – однокальциевый алюминат.

Сингония моноклинная.  $a = 8,698$ ;  $b = 8,092$ ;  $c = 15,208$

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 4,67  | 4,04  | 3,71  | 3,20  | 2,971 | 2,966 | 2,851 | 2,534 | 2,518 |
| $I/I_0$       | 25    | 10    | 16    | 10    | 100   | 100   | 10    | 25    | 35    |
| $d, \text{Å}$ | 2,514 | 2,418 | 2,399 | 2,329 | 2,194 | 2,133 | 2,023 | 1,923 | 1,914 |
| $I/I_0$       | 35    | 16    | 25    | 10    | 10    | 10    | 10    | 16    | 10    |

$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5)$  – двухкальциевый алюминат.

Сингония орторомбическая.  $a = 5,228$ ;  $b = 14,468$ ;  $c = 5,400$

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 7,242 | 3,597 | 2,700 | 2,614 | 2,606 | 2,163 | 2,118 | 1,878 | 1,808 |
| $I/I_0$       | 31    | 20    | 44    | 70    | 100   | 25    | 25    | 52    | 20    |

$\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{CaAl}_4\text{O}_7)$  – однокальциевый диалюминат.

Сингония моноклинная.  $a = 12,897$ ;  $b = 8,879$ ;  $c = 5,454$

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 6,19  | 4,44  | 3,61  | 3,52  | 3,24  | 3,08  | 2,882 | 2,760 | 2,717 |
| $I/I_0$       | 20    | 75    | 20    | 100   | 20    | 55    | 50    | 60    | 55    |
| $d, \text{Å}$ | 2,607 | 2,531 | 2,436 | 2,329 | 2,208 | 2,059 | 2,003 | 1,960 | 1,941 |
| $I/I_0$       | 85    | 25    | 35    | 35    | 40    | 55    | 40    | 25    | 30    |
| $d, \text{Å}$ | 1,904 | 1,875 | 1,801 |       |       |       |       |       |       |
| $I/I_0$       | 25    | 40    | 30    |       |       |       |       |       |       |

$5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14})$  – пятикальциевый трехалюминат.  
Сингония ромбическая.  $a = 10,975$ ;  $b = 11,250$ ;  $c = 10,284$

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 6,27  | 5,65  | 3,942 | 3,677 | 3,560 | 3,369 | 3,310 | 3,150 | 2,931 |
| $I/I_0$       | 25    | 20    | 20    | 25    | 20    | 50    | 25    | 40    | 100   |
| $d, \text{Å}$ | 2,892 | 2,583 | 2,545 | 2,474 | 2,433 | 2,339 | 2,148 | 2,088 | 1,968 |
| $I/I_0$       | 90    | 20    | 20    | 60    | 25    | 50    | 35    | 40    | 40    |
| $d, \text{Å}$ | 1,934 | 1,786 | 1,651 | 1,594 | 1,559 | 1,418 |       |       |       |
| $I/I_0$       | 30    | 50    | 20    | 60    | 25    | 40    |       |       |       |

$54\text{CaO} \cdot 16\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO} - (\text{MgCa}_{54}\text{Si}_{16}\text{Al}_3\text{O}_{90})$  – алит.  
Сингония моноклинная.  $a = 12,246$ ;  $b = 7,045$ ;  $c = 24,985$

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 3,02  | 2,959 | 2,764 | 2,739 | 2,682 | 2,952 | 2,313 | 2,178 | 2,172 |
| $I/I_0$       | 80    | 60    | 100   | 90    | 30    | 90    | 60    | 90    | 60    |
| $d, \text{Å}$ | 1,973 | 1,928 | 1,831 | 1,819 | 1,761 | 1,623 | 1,637 | 1,485 | 1,457 |
| $I/I_0$       | 50    | 60    | 50    | 50    | 90    | 80    | 60    | 90    | 60    |

$3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 - (\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{SO}_{16})$  – сульфоалюминат кальция.  
Сингония кубическая.  $a = 18,39$

|               |      |      |      |      |      |      |
|---------------|------|------|------|------|------|------|
| $d, \text{Å}$ | 3,75 | 3,24 | 2,65 | 2,46 | 2,17 | 1,62 |
| $I/I_0$       | 100  | 10   | 30   | 10   | 25   | 10   |

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - (\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12})$  – шестиводный трехкальциевый алюминат.

Сингония кубическая.  $a = 12,572$

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 5,130 | 4,442 | 3,358 | 3,142 | 2,810 | 2,566 | 2,465 | 2,295 |
| $I/I_0$       | 90    | 40    | 55    | 45    | 80    | 15    | 30    | 100   |
| $d, \text{Å}$ | 2,089 | 1,743 | 1,711 | 1,680 |       |       |       |       |
| $I/I_0$       | 95    | 40    | 20    | 50    |       |       |       |       |

$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{MgAl}_2\text{O}_4)$  – шпинель.

Сингония кубическая.  $a = 8,08$

|               |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 2,858 | 2,436 | 2,021 | 1,649 | 1,555 | 1,429 |
| $I/I_0$       | 40    | 100   | 58    | 10    | 45    | 58    |

$\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - (\text{MgFe}_2\text{O}_4)$  – магнезиоферрит.  
Сингония кубическая.  $a = 8,375$

|               |      |       |       |       |       |       |
|---------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 2,96 | 2,525 | 2,094 | 1,709 | 1,612 | 1,481 |
| $I/I_0$       | 40   | 100   | 25    | 14    | 30    | 35    |

$\text{Al}_2\text{TiO}_5$  – тиалит.

Сингония орторомбическая.  $a = 3,557; b = 9,436; c = 9,648$

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 4,84  | 4,74  | 3,37  | 3,18  | 2,66  | 2,37  | 2,15  | 2,12  | 1,904 |
| $I/I_0$       | 50    | 80    | 80    | 30    | 100   | 30    | 60    | 40    | 50    |
| $d, \text{Å}$ | 1,801 | 1,788 | 1,692 | 1,682 | 1,604 | 1,582 | 1,555 | 1,524 | 1,491 |
| $I/I_0$       | 30    | 30    | 30    | 30    | 100   | 40    | 30    | 30    | 30    |

$\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2 - (\text{BaTiO}_3)$  – титанат бария.

Сингония тетрагональная.  $a = 3,994; c = 4,038$

|               |      |      |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 4,03 | 3,99 | 2,838 | 2,825 | 2,314 | 2,019 | 1,997 | 1,642 | 1,634 |
| $I/I_0$       | 12   | 25   | 100   | 100   | 46    | 12    | 37    | 15    | 35    |

$\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 - (\text{CaTiO}_3)$  – перовскит.

Сингония орторомбическая.  $a = 10,739; b = 7,637; c = 10,864$

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 5,40  | 3,32  | 3,41  | 2,72  | 2,70  | 2,69  | 2,56  | 2,42  | 2,41  |
| $I/I_0$       | 10    | 60    | 40    | 80    | 100   | 80    | 10    | 10    | 20    |
| $d, \text{Å}$ | 2,31  | 2,30  | 2,21  | 2,20  | 2,12  | 2,05  | 2,04  | 1,909 | 1,852 |
| $I/I_0$       | 20    | 40    | 40    | 40    | 40    | 40    | 20    | 100   | 40    |
| $d, \text{Å}$ | 1,755 | 1,749 | 1,716 | 1,708 | 1,700 | 1,672 | 1,660 | 1,563 | 1,554 |
| $I/I_0$       | 10    | 10    | 20    | 40    | 10    | 40    | 10    | 100   | 100   |

$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – колеманит.

Сингония моноклинная.  $a = 8,725; b = 11,253; c = 6,098$

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 6,620 | 5,730 | 5,630 | 5,090 | 4,100 | 4,010 | 3,847 | 3,290 | 3,135 |
| $I/I_0$       | 18    | 30    | 70    | 35    | 12    | 60    | 80    | 75    | 100   |
| $d, \text{Å}$ | 2,894 | 2,863 | 2,814 | 2,790 | 2,765 | 2,552 | 2,525 | 2,397 | 2,383 |
| $I/I_0$       | 55    | 25    | 35    | 30    | 35    | 55    | 18    | 40    | 30    |
| $d, \text{Å}$ | 2,366 | 2,312 | 2,149 | 2,141 | 2,094 | 2,068 | 2,048 | 2,015 | 2,007 |
| $I/I_0$       | 25    | 40    | 35    | 60    | 35    | 35    | 30    | 50    | 75    |

Ca(OH)<sub>2</sub> – портландит (гашеная известь).

Сингония гексагональная.  $a = 3,589$ ;  $c = 4,916$

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 4,922 | 3,111 | 2,627 | 1,927 | 1,796 | 1,686 | 1,482 | 1,449 |
| $I/I_0$       | 72    | 27    | 100   | 30    | 31    | 14    | 9     | 7     |

CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> – мочеви́на (карбамид).

Сингония тетрагональная.  $a = 5,645$ ;  $c = 4,704$

|               |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 4,010 | 3,620 | 3,048 | 2,528 | 2,422 | 2,229 | 2,171 |
| $I/I_0$       | 100   | 25    | 30    | 12    | 10    | 6     | 6     |

CaBSiO<sub>4</sub>(OH) – датолит.

Сингония монокли́нная.  $a = 9,633$ ;  $b = 7,610$ ;  $c = 4,835$

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 4,838 | 3,755 | 3,464 | 3,117 | 2,988 | 2,856 | 2,522 | 2,295 | 2,246 |
| $I/I_0$       | 20    | 46    | 72    | 100   | 22    | 70    | 48    | 13    | 27    |
| $d, \text{Å}$ | 2,242 | 2,196 | 2,185 | 2,158 | 2,154 | 2,996 | 1,874 |       |       |
| $I/I_0$       | 26    | 29    | 22    | 14    | 11    | 20    | 46    |       |       |

Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O – бура (тинкал).

Сингония монокли́нная.  $a = 11,899$ ;  $b = 10,673$ ;  $c = 12,201$

|               |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d, \text{Å}$ | 5,71  | 4,86  | 3,94  | 2,892 | 2,846 | 2,566 | 2,335 | 2,206 |
| $I/I_0$       | 30    | 55    | 20    | 30    | 80    | 100   | 12    | 17    |
| $d, \text{Å}$ | 2,145 | 2,082 | 2,076 | 1,904 | 1,997 | 1,853 | 1,751 | 1,708 |
| $I/I_0$       | 12    | 20    | 20    | 20    | 15    | 20    | 15    | 25    |

α-SiC – карборунд (высокотемпературный).

Сингония гексагональная.  $a = 5,463$

|               |      |      |      |      |      |      |      |      |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $d, \text{Å}$ | 2,63 | 2,60 | 2,57 | 2,53 | 2,51 | 2,48 | 2,42 | 2,36 |
| $I/I_0$       | 50   | 20   | 20   | 30   | 100  | 20   | 10   | 40   |
| $d, \text{Å}$ | 2,34 | 2,21 | 2,17 | 2,15 | 2,03 | 1,70 | 1,55 | 1,54 |
| $I/I_0$       | 30   | 10   | 20   | 20   | 10   | 10   | 50   | 50   |

## ПРИЛОЖЕНИЕ 3

---

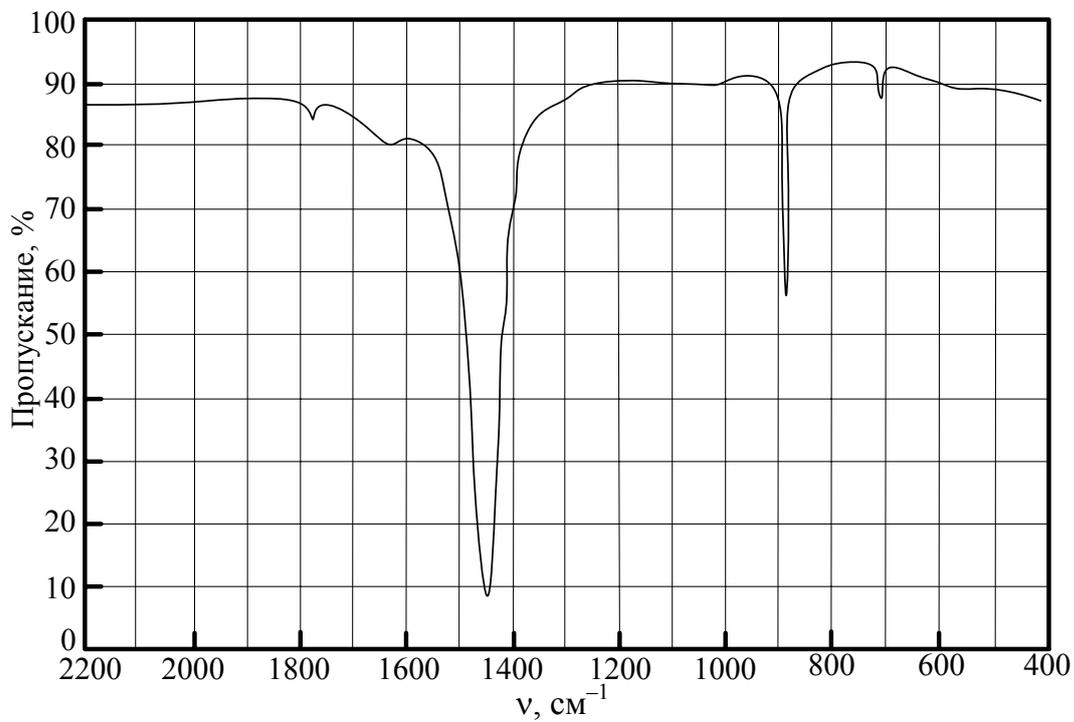


Рис. П.1. ИК-спектр поглощения  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

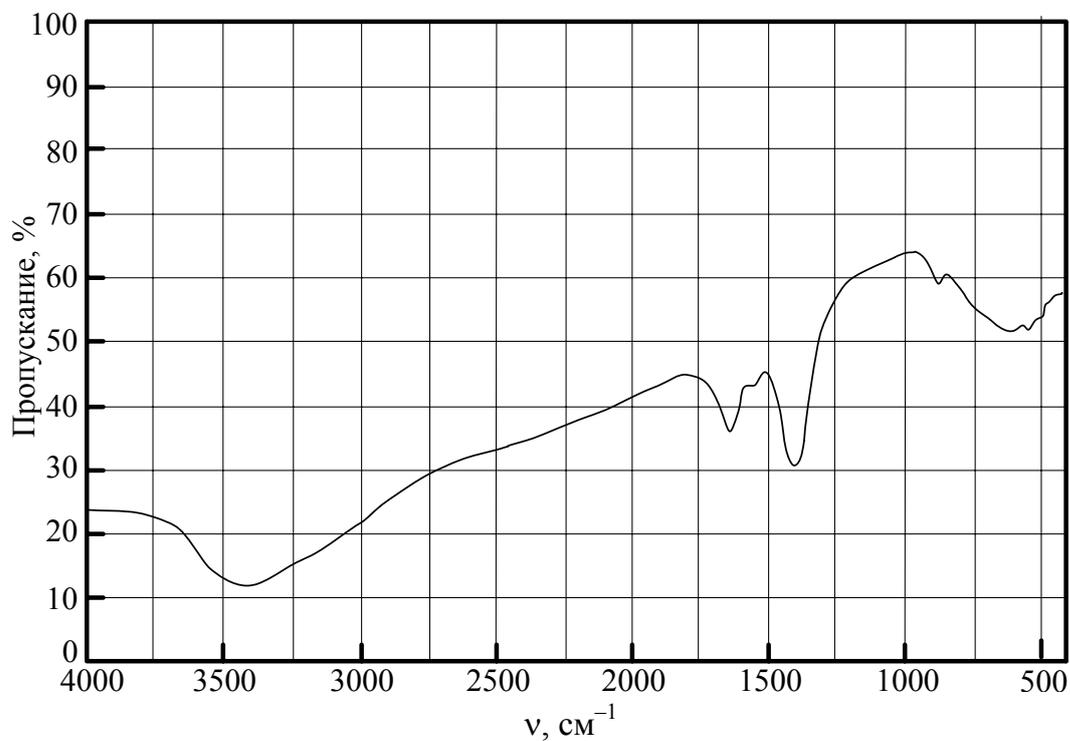


Рис. П.2. ИК-спектр поглощения  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

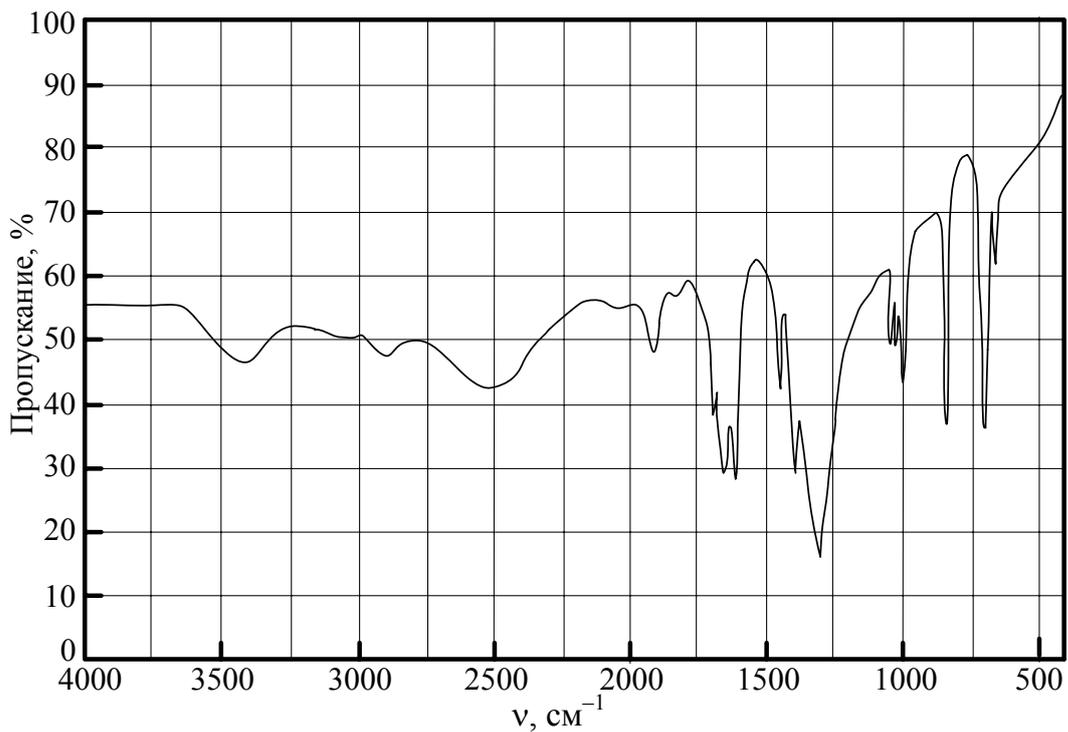


Рис. П.3. ИК-спектр поглощения NaHCO<sub>3</sub>

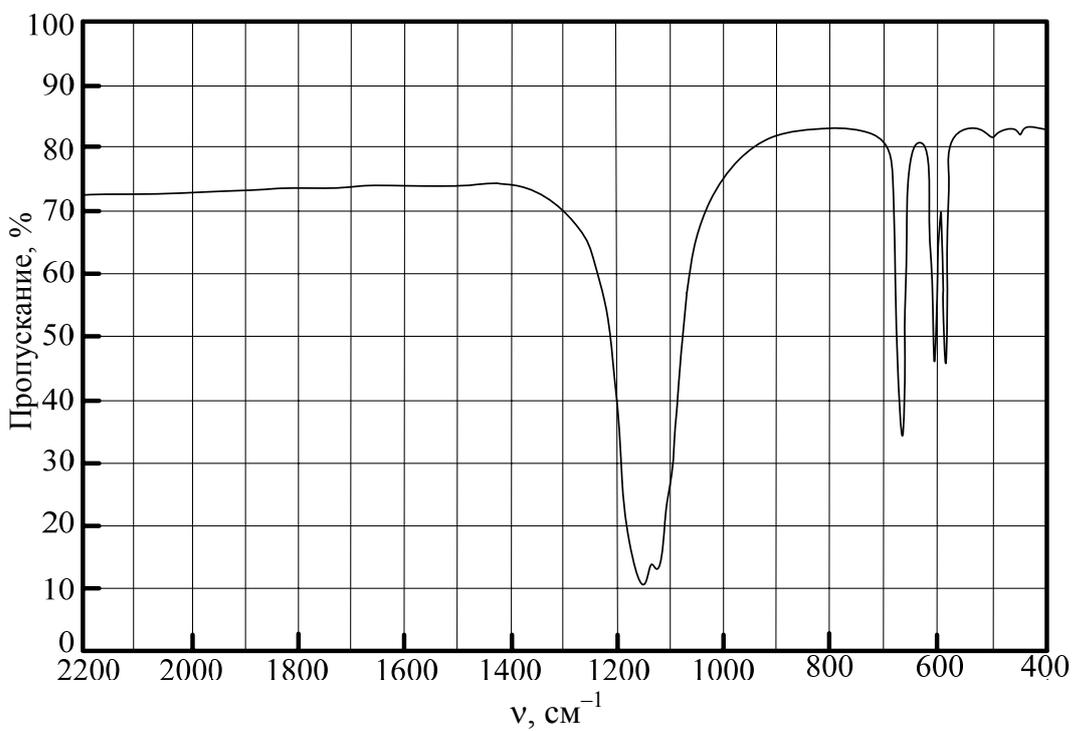


Рис. П.4. ИК-спектр поглощения CaSO<sub>4</sub>

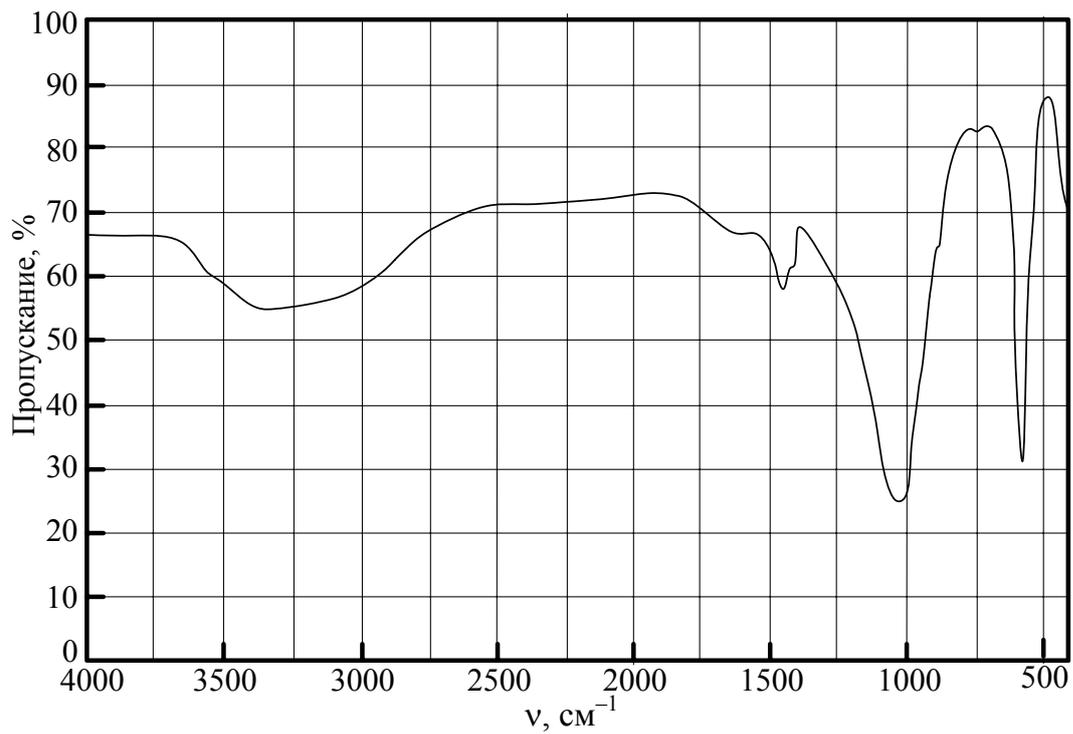


Рис. П.5. ИК-спектр поглощения  $\text{Na}_3\text{PO}_4$

## ЛИТЕРАТУРА

---

1. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 2. Методы химического анализа / под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Высшая школа, 2000. – 494 с.

2. Жарский, И. М. Физические методы исследования в неорганической химии / И. М. Жарский, Г. И. Новиков. – М.: Высшая школа, 1988. – 270 с.

3. Горшков, В. С. Методы физико-химического анализа вязущих веществ / В. С. Горшков, В. В. Тимашев, Б. Г. Савельев. – М.: Высшая школа, 1981. – 334 с.

4. Васильев, В. П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2. Физико-химические методы анализа / В. П. Васильев. – М.: Дрофа, 2007. – 383 с.

5. Свойства и методы идентификации веществ в неорганической химии / И. М. Жарский [и др.]. – Минск, 1996. – 371 с.

6. Бобкова, Н. М. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов / Н. М. Бобкова. – Минск: Вышэйшая школа, 2007. – 301 с.

7. ИК-спектры и кривые ДТА сырьевых и силикатных материалов / сост.: И. А. Левицкий, Н. М. Бобкова, Е. М. Дятлова. – Минск: БГТУ, 1999. – 53 с.

8. Идентификация фазового состава строительных материалов / сост.: Н. М. Бобкова, И. А. Левицкий, Л. Г. Дашинский. – Минск: БГТУ, 1996. – 73 с.

9. Бобкова, Н. М. Химическая технология стекла и ситаллов. Практикум / Н. М. Бобкова, Л. Ф. Папко. – Минск: БГТУ, 2005. – 196 с.

10. Дятлова, Е. М. Химическая технология керамики и огнеупоров. Практикум / Е. М. Дятлова, В. А. Бирюк. – Минск: БГТУ, 2006. – 282 с.

11. Брандон, Д. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля / Д. Брандон, У. Каплан. – М.: Техносфера, 2006. – 384 с.

12. Руководство к спецпрактикуму по химической термодинамике / В. В. Горбачук [и др.]. – Казань: КГУ им. В. И. Ульянова-Ленина, 2005. – 59 с.

13. Емелина, А. Л. Дифференциальная сканирующая калориметрия / А. Л. Емелина. – М.: МГУ, 2009. – 42 с.

# СОДЕРЖАНИЕ

---

|  |    |
|--|----|
| <b>Предисловие</b> .....   | 3  |
| <b>1. Термический анализ</b> .....   | 5  |
| 1.1. Дифференциально-термический анализ (ДТА) .....                                    | 6  |
| 1.2. Термогравиметрический анализ .....  | 10 |
| 1.3. Проведение дифференциально-термического<br>и термогравиметрического анализа ..... | 11 |
| 1.4. Расчет энергии активации процесса диссоциации .....                               | 14 |
| 1.5. Дифференциальная сканирующая калориметрия .....                                   | 17 |
| <b>2. Рентгенофазовый анализ</b> .....   | 24 |
| 2.1. Общие сведения .....  | 24 |
| 2.2. Проведение качественного рентгенофазового<br>анализа неорганических веществ ..... | 26 |
| <b>3. Электронная микроскопия</b> .....  | 32 |
| 3.1. Общие сведения .....  | 32 |
| 3.2. Просвечивающая электронная микроскопия .....                                      | 36 |
| 3.3. Сканирующая (растровая) электронная микроскопия .....                             | 39 |
| 3.4. Электронно-зондовый рентгеноспектральный<br>микроанализ .....                     | 41 |
| 3.5. Количественный анализ микроструктуры .....  | 44 |
| <b>4. Инфракрасная спектроскопия</b> .....   | 48 |
| 4.1. Общие сведения .....  | 48 |
| 4.2. Инфракрасные спектры силикатов .....  | 52 |
| 4.3. Проведение ИК-спектроскопии .....   | 54 |
| <b>5. Гранулометрический анализ</b> .....  | 57 |
| 5.1. Общие сведения .....  | 57 |
| 5.2. Ситовой анализ .....  | 58 |
| 5.3. Лазерный дисперсионный анализ .....   | 62 |
| 5.4. Определение удельной поверхности<br>порошкообразных материалов .....              | 64 |
| <b>Приложение 1</b> .....  | 69 |
| <b>Приложение 2</b> .....  | 71 |
| <b>Приложение 3</b> .....  | 95 |
| <b>Литература</b> .....  | 98 |
| -----  | 99 |

Учебное издание

Папко Людмила Федоровна  
Кравчук Александр Петрович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ  
МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ  
ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ  
ПРАКТИКУМ**

Учебно-методическое пособие

Редактор *Р. М. Рябая*  
Компьютерная верстка *Е. В. Ильченко*  
Корректор *Р. М. Рябая*

Подписано в печать 06.09.2013. Формат 60×84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.  
Усл. печ. л. 5,8. Уч.-изд. л. 6,0.  
Тираж 120 экз. Заказ

Издатель и полиграфическое исполнение:  
УО «Белорусский государственный технологический университет».  
ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009  
ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.  
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.