

В. И. КАСАТОЧКИН, член-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК,
Ю. П. КУДРЯВЦЕВ, А. М. СЛАДКОВ, В. М. ЭЛИЗЕН

О ПОЛИМОРФИЗМЕ КАРБИНА

При изучении разных типов электронных микродифракционных картин монокристаллов карбина — новой аллотропной формы углерода ⁽¹⁾, полученной дегидрополиконденсацией ацетилена ⁽²⁾, была охарактеризована гексагональная элементарная ячейка кристаллической α -модификации и высказано предположение о существовании другой полиморфной β -модификации.

Было получено хорошее согласование межплоскостных расстояний $d_{\text{расч}}$ и $d_{\text{набл}}$ на электронограммах и рентгенограммах порошков карбина ⁽³⁾, а также рентгенограммы природного белого углерода чаюита ⁽⁴⁾ в предположении наличия двух гексагональных кристаллических модификаций с параметрами ячеек (Å): $a_\alpha=8,92$; $c_\alpha=15,36$ и $a_\beta=8,24$; $c_\beta=7,68$. Рассчитаны значения плотности карбина соответственно числу атомов в ячейке: $Z_\alpha=144$, $d_\alpha=2,68$ г/см³ и $Z_\beta=72$, $d_\beta=3,13$ г/см³.

Отсюда следует, что минерал чаюит и синтетический углерод карбин состоят по меньшей мере из двух полиморфных модификаций. Подтверждением существования β -модификации карбина служат результаты исследования термического преобразования карбина под давлением 90 кбар при 1800° С. В этих условиях α -модификация карбина переходит в более плотную β -модификацию ⁽⁵⁾.

В условиях синтеза карбина окислительной дегидрополиконденсацией ацетилена сохраняются тройные углерод-углеродные связи в виде полииновых молекулярных цепочек $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$, наряду с энергетически равноценными поликумуленовыми $=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}$ ⁽⁶⁻⁸⁾. При нагревании в вакууме при 1000° происходит частичная кристаллизация с сохранением цепочечной структуры углерода. Доказательством наличия в составе кристаллической фазы карбина его полиморфной β -модификации служит проведенное нами электронографическое исследование фазового состава образцов карбина. На рис. 1б приведен снимок электронной микродифракции некоординатной плоскости обратной решетки β -карбина, полученный с участка плоского монокристалла, отмеченного селекторной диафрагмой и стрелкой на электронно-микроскопическом изображении (рис. 1а). Сравнение $d_{\text{расч}}$ и $d_{\text{набл}}$ приведено в табл. 1.

На рис. 1в приведен снимок электронной микродифракции координатной плоскости ($hk0$) монокристалла α -модификации, полученный на том же образце карбина.

На рис. 2а приведена электронограмма относительно небольшого количества микрокристалликов (ориентированных осью С нормально к подложке) индивидуальной β -модификации с дифракционными кольцами, разрешенными на точки. На рис. 2б представлено изображение и электронограмма монокристалла-модификации, с наложенной на нее дифракционной картиной ориентированных кристаллитов β -модификации.

Было показано ⁽⁹⁾, что в отличие от графита карбин не преобразуется в алмаз в условиях синтеза алмаза под давлением из графита, так же как и полиарилениполиины ⁽¹⁰⁾. Нами установлено, что при обработке карбина, предварительно выдержанного под давлением в условиях синтеза алмаза, сильными окислителями происходит окисление графитообразных приме-

сей. В результате обработки остается порошкообразный углерод светло-серого цвета. Возможность отделения карбина от графита при селективном действии сильных окислителей свидетельствует о химической инертности карбина, приближающейся к инертности алмаза по отношению к окислителям. По-видимому, в процессе обработки сильными окислителями удаляется также аморфная темноокрашенная часть карбина.

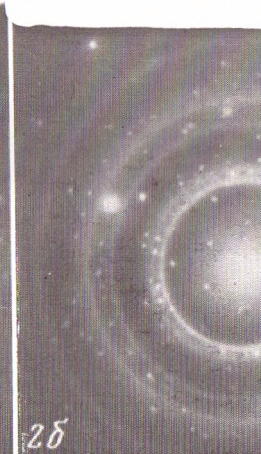
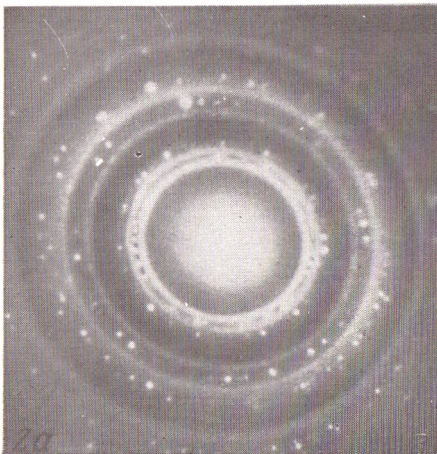
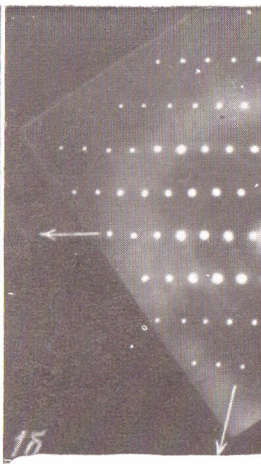
На рис. 3 приведена электронограмма порошка светло-серого углерода, полученного из карбина, синтезированного дегидрополиконденсацией ацетиленом, выдержанного под давлением 90 кбар при 1800° и обработанного затем горячей смесью азотной и серной кислот. Межплоскостные расстояния хорошо согласуются с рассчитанными из параметров гексагональной ячейки β -модификации карбина (см. табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Межплоскостные расстояния

β -Карбин (рис. 1а) $a = 8,24, c = 7,68$			α -Карбин (рис. 1б) $a = 8,92, c = 15,36$			Электронограмма порошка β -карбина (рис. 3)		
$d_{\text{набл}}$	hkl	$d_{\text{расч}}$	$d_{\text{набл}}$	$hk0$	$d_{\text{расч}}$	$d_{\text{набл}}$	I	$d_{\text{расч}}$
4,13	110	4,125	4,47	110	4,465	5,24	101 ср.	5,231
2,06	220	2,062	2,57	300	2,578	4,10	110 сл.	4,125
1,37	330	1,375	2,23	220	2,232	3,57	200 о. сл.	3,572
1,03	440	1,031	1,69	410	1,688	3,22	201 ср.	3,239
0,82	550	0,825	1,48	330	1,488	2,61	202 с.	2,613
			1,29	600	1,289	2,38	300 о. с.	2,381
							102	2,382
2,17	213	2,173	1,24	520	1,238	2,21	212 о. сл.	2,201
1,75	303	1,744	1,12	440	1,116	2,05	220 сл.	2,062
1,34	413	1,331	1,02	170	1,024	1,75	303 сл.	1,744
1,05	523	1,044	0,976	630	0,974	1,65	320 сл.	1,639
0,84	633	0,842	0,895	550	0,893	1,57	313 сл.	1,567
			0,861	900	0,859	1,55	410 с.	1,559
1,08	426	1,087	0,842	820	0,844	1,43	412 сл.	1,444
0,98	516	0	0,800	470	0,802	1,35	420 сл.	1,350
0,87	606	0,872	0,742	600	0,744	1,31	404 ср.	1,308
0,76	716	0	0,731	110	0,734	1,22	416 сл.	1,222
0,67	826	0	0,712	390	0,715	1,19	600 сл.	1,191

В последние годы были получены некоторые сведения об условиях образования карбина, свидетельствующие о достаточно большой его распространенности. Так, карбин в виде серебристо-белого слоя образуется при конденсации паров углерода, выделяющихся из пирографитовых пластинок при облучении лазерным пучком света (¹¹). Изучение поверхности кратера, возникающего при лазерном облучении графита, показало, что белый углерод образуется по всей поверхности. Авторы (¹²) сообщили также, что в лазерном кратере, наряду с чаоитом, ими обнаружена новая полиморфная модификация углерода с параметрами ячейки: $a=5,33$ и $c=12,5$ Å. Белый углерод образуется и при сублимации графита (^{15, 16}). Дифракционные линии β -карбина в виде примесных были обнаружены на рентгенограммах природного алмаза (⁵), что указывает на близость природных условий алмазообразования и образования карбина. α -Модификация карбина была обнаружена (¹⁵) в углеродном волокне, полученном из полиакрилонитрильного волокна, окисленного на воздухе и термически обработанного до 2750° в инертной среде.



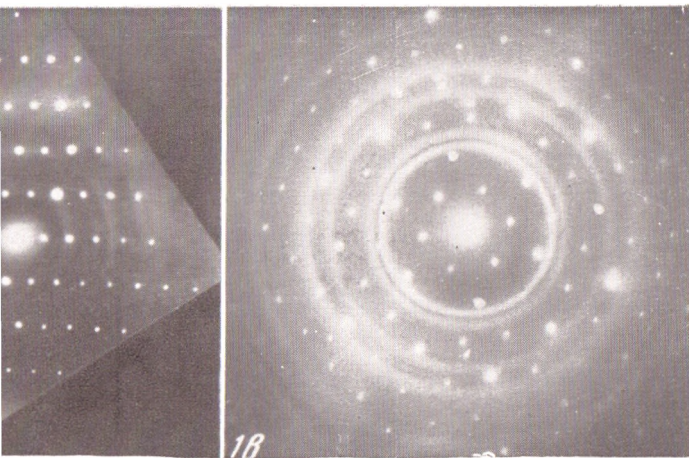


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение монокристалла карбина (а) ($40\,000\times$), и электронная микродифракция β -карбина (стандартный объект Pd) (б), α -карбина (стандартный объект Pd) (в)

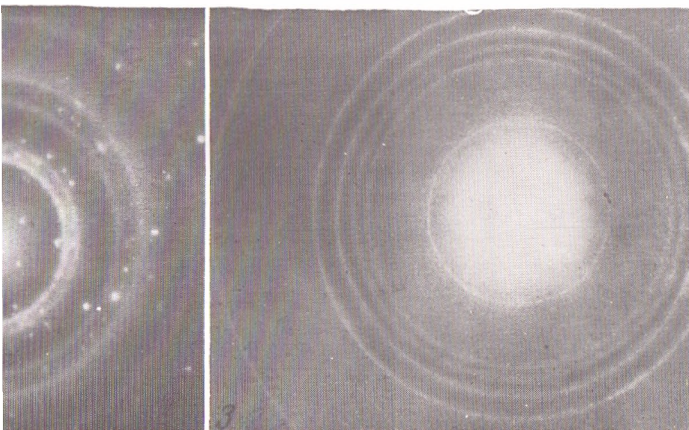


Рис. 2. Электронная микродифракция поликристаллического β -карбина (стандартный объект Pd) (а), монокристалла α -карбина с поликристаллическим β -карбином (стандартный объект Pd) (б)

Рис. 3. Электронограмма порошка β -модификации карбина после обработки карбина под давлением и последующим окислением примесей

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Касаточкин, А. М. Сладков и др., ДАН, **177**, 358 (1967). ² В. В. Коршак, В. И. Касаточкин, и др., ДАН, **136**, 1342 (1961). ³ V. I. Kasatochkin, V. V. Korshak et al., Carbon, **11**, 70 (1973). ⁴ A. El. Goresy, G. Donney, Science, **161**, 363 (1968). ⁵ В. И. Касаточкин, Л. Е. Штеренберг и др., ДАН, **209**, № 2 (1973). ⁶ В. И. Касаточкин, О. И. Егорова, Ю. Г. Асеев, ДАН, **151**, 125 (1963). ⁷ А. М. Сладков, В. И. Касаточкин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 2697. ⁸ A. S. Nau, J. Polym. Sci., A-1, **7**, 1625 (1969). ⁹ В. И. Касаточкин, Л. Е. Штеренберг и др., ДАН, **194**, 801 (1970). ¹⁰ Л. Ф. Верещагин, Я. А. Калашников и др., Сборн. Современные проблемы физической химии, **1**, М., 1968, стр. 173. ¹¹ В. И. Касаточкин, М. Е. Казаков и др., ДАН, **201**, 1104 (1971). ¹² L. S. Nelson, A. G. Whittaker, X Conference on Carbon, USA, 1971. ¹³ A. G. Whittaker, P. Z. Kintner, Science, **165**, 589 (1969). ¹⁴ F. M. Wachy, D. E. Gylmartin, Carbon, **8**, 141 (1970). ¹⁵ В. И. Касаточкин, З. С. Смуткина и др., ДАН, **205**, № 5 (1972).