

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Х. БРЕГЕР и Г. С. ЖДАНОВ

О ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В ГРАФИТЕ И НИТРИДЕ БОРА

(Представлено академиком А. Н. Фрумкин^{ым} 8 VII 1940)

Рентгенографический Фурье-анализ является единственным прямым методом определения распределения электронной плотности в кристаллах, а, следовательно, и определения характера химических связей, существующих между атомами в данном соединении (¹, ²). Для получения более или менее полной характеристики химических связей в кристалле необходимо построить двух-, а иногда и трехмерный ряд Фурье, что связано с измерением отражающей способности многих плоскостей исследуемого кристалла в отношении рентгеновых лучей.

В данной работе построены одномерные ряды Фурье

$$\rho(z) = \frac{1}{d} \sum_{-\infty}^{+\infty} F_{00l} \cdot \cos 2\pi lz$$

для графита (³) и нитрида бора (⁴, ⁵), имеющих аналогичную слоистую структуру. Наличие слоистой решетки дает возможность по этому построению судить о распределении электронной плотности по нормали к плоскости (001), т. е. определить долю электронов, находящуюся между слоями, состоящими из атомов углерода (в графите) или бора и азота (в нитриде бора).

Г р а ф и т. Для построения ряда Фурье для графита нами были использованы данные по измерениям интенсивностей отражений типа (00*l*), произведенным Гоффманном и Вильмом (⁶) (на медном излучении) и Ханауолтом и др. (⁷) (на молибденовом излучении) (табл. 1).

Из измеренных стносительных интенсивностей *I* были вычислены структурные амплитуды *F* по уравнению:

$$F = \sqrt{\frac{L}{I}}, \quad \text{где } L = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\cos \theta \cdot \sin^2 \theta};$$

абсорбционный фактор мы не учитывали. Полученные таким образом значения нормировались относительно $4f_c$, где f_c — атомный фактор для углерода (⁸) [структурная амплитуда для отражений типа (00*l*) равна $4f_c$]. Нормированные значения структурных амплитуд *F* (норм.) приведены в табл. 1.

На фиг. 1 изображено распределение электронной плоскости по нормали к (001), построенное по данным на медном излучении (пунктир) и на молибденовом излучении (сплошная линия). Мы считаем

сплошную кривую более близкой к действительности, так как при съемке на молибденовом излучении интенсивности интерференций быстро падают с увеличением брэгговского угла, что обеспечивает более быструю сходимость ряда Фурье.

Таблица 1

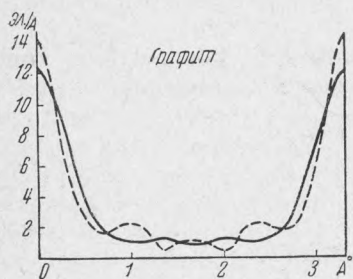
Графит

hkl	Молибденовое излучение		Медное излучение	
	I	F_{001} (норм.)	I	F_{001} (норм.)
002	100	14,5	500	14,5
004	10	9,5	35	8,6
006	1	4,6	10	7,3
008	0	0	4,2	2,7

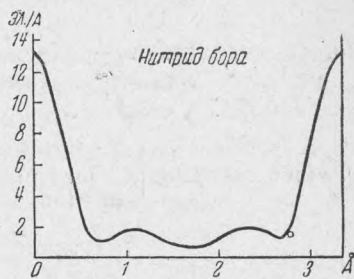
Таблица 2

Нитрид бора (медное излучение)

hkl	I	F_{001} (норм.)
002	290	14,5
004	26	9,9
006	7	8,3
008	1	2,6



Фиг. 1.



Фиг. 2.

II. Нитрид бора. Экспериментальные данные по интенсивностям отражений для нитрида бора были взяты из работы одного из нас⁽⁵⁾. Расчет велся так же, как для графита. Структурные амплитуды нормированы в этом случае по 2 ($f_B + f_N$) (табл. 2).

На фиг. 2 изображено распределение электронной плотности в нитриде бора по нормали к (004), построенное по данным табл. 2.

III. Обсуждение результатов. 1) Из фиг. 1 и 2 видно, что распределение электронной плотности по нормали к плоскости (001) в графите и нитриде бора аналогично. Ход кривых в области малой электронной плотности и появление дополнительных небольших максимумов могут быть вызваны недостаточной точностью эксперимента; однако площадь этой части кривой остается одинаковой при съемке на разных излучениях (графит).

2) Ширина главного максимума соответствует диаметру атомов углерода (в графите) или среднему диаметру бора и азота (в нитриде бора).

3) Планиметрирование площадей кривых фиг. 1 (как пунктирной, так и сплошной) и фиг. 2 приводит к тому, что между слоями в этих решетках находится 15—16% всей электронной плотности, что соответствует одному электрону от каждого атома углерода в графите и двум электронам от каждой пары атомов бор—азот в нитриде бора. Эти электроны, повидимому, и обеспечивают металлическую проводимость графита.

4) Этот результат для графита находится в согласии с магнитными измерениями Кришнана⁽⁹⁾, который пришел к выводу о наличии одного свободного электрона на каждый атом углерода. Кроме того становится понятной способность графита образовывать за счет этих электронов

структуры внедрения с щелочными металлами (¹⁰), кислотами и др. (¹¹, ¹²), в которых атомы металла или молекулы кислоты располагаются между слоями графита, не нарушая, а лишь значительно раздвигая последние.

5) Наличие между слоями нитрида бора в среднем также одного электрона на атом приводит нас к заключению, что слой нитрида бора состоит, грубо говоря, из ионов, приближающихся к B^-N^{+*} (вопрос о величине заряда не может быть выяснен окончательно на основании имеющихся данных), т. е. каждый из этих атомов имеет электронную конфигурацию, близкую к конфигурации углерода $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^2$, что обуславливает образование структуры, аналогичной с графитом**, а также приводит к некоторым весьма близким физическим свойствам (температура плавления, плотность, твердость). В наличии ионизированных атомов в слоях нитрида бора находит себе объяснение отсутствие металлической проводимости в нитриде бора (¹³), что является существенным отличием последнего от графита. Следует указать, что кристаллы нитрида бора, в отличие от графита, прозрачны, что также свидетельствует об отсутствии металлических электронов.

В связи с этим интересно упомянуть о существовании так называемого неорганического бензола $B_3N_3H_6$ (¹⁴, ¹⁵, ¹⁶, ¹⁷), сходство структуры электронного строения и физико-химических свойств которого с бензолом C_6H_6 является лишним аргументом в пользу предложенной структуры нитрида бора.

Рентгеновская лаборатория
Физико-химического института им. Карпова
Москва

Поступило
9 VII 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Brill, H. G. Grimm, C. Hermann, Cl. Peters, Ann. Physik, **34**, 393 (1939) (пер. см. Усп. хим., № 4 (1940); Naturwiss., **26**, 29, 479, 193.
² R. Brill, C. Hermann, Cl. Peters, Naturwiss., **27**, 676, 678 (1939).
³ Strukturberichte, **1**, 28 (1931). ⁴ O. Hassel, Norsk. Geol. Tidsskrift, 266 (1926).
⁵ A. Brager, Acta Physicoch. URSS, **7**, 699 (1937); **11**, 617 (1939). ⁶ U. Hoffmann, Wilm, ZS. Elektrochem., **42**, 504 (1936). ⁷ I. D. Hanawalt, H. W. Rinn, L. K. Frevel, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed., **10**, № 9 (1938). ⁸ Int. tab. f. determ. of the Cryst. Str., p. 571. ⁹ R. S. Krishnan, Nature, **145**, 31 (1940).
¹⁰ A. Schleede, M. Wellman, ZS. phys. Chem., **18**, 1 (1932). ¹¹ W. Rüdorff, ZS. phys. Chem., **45**, 42 (1939). ¹² I. Weiss, Nature, **145**, 744 (1940),
¹³ Podszus, ZS. ang. Chem., **30**, 156 (1917). ¹⁴ E. Wiberg, A. Bolz, Berichte, **73**, 209 (1940). ¹⁵ A. Stock, R. Wirl, ZS. anorg. allg. Chem., **203**, 228 (1931). ¹⁶ S. H. Bauer, Journ. Am. Ch. Soc., **60**, 524 (1938). ¹⁷ J. T. Edsall, Journ. Ch. Phys., **7**, 223 (1939).

* Излагаемая схема возникла при обсуждении настоящей работы с проф. А. А. Жуховицким.

** В связи с этим возникает возможность изменения нашего представления о структуре нитрида бора. В настоящее время в нашей лаборатории проводятся рентгенографическое и электронографическое исследования с целью выяснения вопроса о том, находятся ли друг над другом в разных слоях этой решетки одинаковые или различные атомы.