

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Б. К. ВАЙНШТЕЙН

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
СТРУКТУРЫ BaCl_2

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 10 IV 1948)

О структуре хлористого бария в литературе имеются следующие указания. Кристаллооптические исследования⁽¹⁾, а также термический анализ⁽²⁾ указывают на диморфность этого соединения. Выше 925°C хлористый барий имеет кубическую структуру, ниже 925° его кристаллы оптически двуосны, что указывает на симметрию не выше ромбической. Эта ромбическая модификация была исследована Доллем и Клеммом⁽³⁾ рентгенографически по дебаграммам. Константы ячейки: $a = 4,70 \text{ \AA}$, $b = 7,82 \text{ \AA}$, $c = 9,34 \text{ \AA}$. Авторы отнесли структуру хлористого бария к типу хлористого свинца, исходя из аналогии в распределении интенсивностей колец на дебаграммах обоих веществ.

При нормальной температуре хлористый барий образует кристаллогидрат $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а в интервале температур $42-65^\circ$ образует моногидрат $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Для исследования был взят химически чистый хлористый барий. Образцы готовились из водного раствора концентрации $0,05\%$ и менее, который наносился на целлулоидную подложку толщиной порядка 10^{-7} см. При высушивании раствора указанной концентрации на пленке образуются кристаллики исследуемого вещества толщиной примерно 10^{-6} см. Препараты медленно высушивались при комнатной температуре. Такая процедура давала полную воспроизводимость электронограмм одной определенной фазы, являющейся равновесной в данных условиях приготовления. То, что эта фаза является безводным хлористым барием, доказывает неизменность дифракционной картины при прогреве препарата до 100°C в течение 1 часа.

Другой способ приготовления препаратов позволял получать на пленке кристаллогидраты, электронограммы которых отличаются от электронограмм безводного хлористого бария.

Термодинамика малых объектов, разработанная В. К. Семенченко, позволяет теоретически объяснить существование безводных кристаллов малых размеров в условиях, которые являются равновесными для макрокристалла водной соли. В. К. Семенченко произвел подсчет для микрокристаллика щелочного галогенида⁽⁴⁾ и нашел, что при линейном размере кристалла $5 \cdot 10^{-6}$ см давление паров воды над кристаллогидратом повышается приблизительно на 20% , что соответствует повышению температуры на 100° для макрокристалла.

Учитывая указанные соображения, следует предположить, что, равновесной для малых кристалликов хлористого бария размером $\sim 10^{-6}$ см при температуре 20° является безводная фаза, которая и подвергалась нами электронографическому исследованию.

Симметрия хлористого бария особенно четко выявляется на то-

точечных электронограммах (рис. 1), получающихся при прохождении электронного пучка через один или группу одинаково ориентированных на пленке кристалликов, кристаллографические оси которых параллельны друг другу, причем ось c перпендикулярна подкладке. Эти электронограммы указывают на то, что ось c является четверной. Период $a = b = 7,34 \pm 0,01 \text{ \AA}$.

Определение периода c было произведено по электронограммам типа „косых текстур“ (рис. 2). Эти электронограммы получаются при наличии на пленке текстурированного поликристалла с осью c , перпендикулярной подкладке, но при беспорядочном расположении кри-

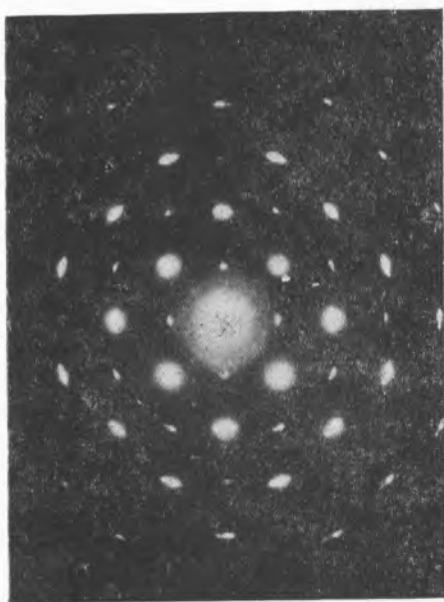


Рис. 1

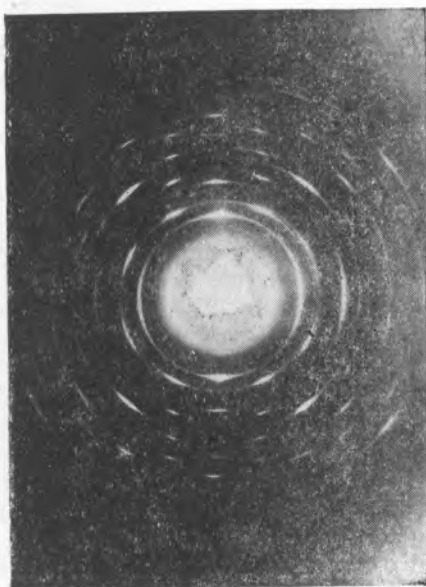


Рис. 2

сталликов по азимуту, причем пленка ставится под косым углом к электронному пучку. Определение c (⁵) дало значение $c = 7,34 \text{ \AA}$. Так как $a = b = c$, мы получаем кубическую элементарную ячейку. Были также получены электронограммы от поликристалла BaCl_2 . Стандартным веществом для определения периода служило NaCl . Приведенное в литературе значение удельного веса BaCl_2 при нормальной температуре 3,88 относится к моноклинной модификации BaCl_2 . Удельный вес кубической модификации равен 3,14 при температуре 925° . Для экстраполяции к комнатной температуре был учтен коэффициент объемного расширения BaCl_2 $\gamma = 60 \cdot 10^{-6}$, что дает удельный вес 3,36. Это значение дает для числа молекул в элементарной ячейке $Z = 3,85 \approx 4$.

Индицирование точечных электронограмм, а также электронограмм типа косых текстур позволило установить четкую статистику погашений. На электронограммах присутствуют рефлексы только с несмещанными индексами. Это указывает на то, что BaCl_2 имеет кубическую гранецентрированную решетку Браве.

Интенсивности рефлексов на электронограммах оценивались визуально по девятибальной шкале, разработанной З. Г. Пинскером (⁶), аналогичной шкале Бернала для рентгенограмм. Уже предварительное рассмотрение интенсивностей с учетом сильного спада кривой атомного рассеяния для электронов показало, что самыми сильными

рефлексами на электронограммах являются рефлексы, для которых $h + k + l = 4n$, менее интенсивны рефлексы с нечетными h , k и l , и самые слабые — рефлексы, для которых $h + k + l = 4n \pm 2$. Такое распределение интенсивностей характерно для структур типа флюорита. Подробный расчет интенсивностей для такой структуры был произведен по формуле

$$I = kHd^6 \left(\sum (Z - F) e^{2\pi r h} \right)^2.$$

Сопоставление теоретических и экспериментальных интенсивностей приведено в табл. 1, причем теоретическая интенсивность рефлекса (111) принята за 100. При сравнении экспериментальных и теоретических данных существенным является качественное соотношение — сильный — слабый рефлекс. Это соотношение для любой пары рефлексов совпадает как для вычисленных, так и для экспериментально найденных интенсивностей.

Таблица 1

(hkl)	$I_{\text{эксп}}$	$I_{\text{теор}}$	(hkl)	$I_{\text{эксп}}$	$I_{\text{теор}}$
(111)	100	100	(620)	5	5,4
(200)	5	4,5	(533)	2	1,9
(220)	100	95,5	(622)	0	0,12
(311)	70	39,3	(444)	2	1,95
(222)	2	0,12	(711)	2	2,0
(400)	70	32,4	(640)	0	0,04
(331)	18	9	(642)	2	2,34
(420)	1	0,1	(731)	1	1,44
(422)	36	19,2	(800)	1	1,2
(333)	8	7,15	(820)	0	0,06
(440)	8	6,75	(822)	2	2,7
(531)	5	5,14	(840)	1	1,5
(600)	0	0,12			

Таким образом, найденная структура BaCl_2 образована гранецентрированной решеткой Ba и двумя такими же решетками Cl, сдвинутыми относительно первой на $+1/4$ и $-1/4$ телесной диагонали. Расстояние Ba—Cl, определенное из этой структуры, равно 3,18 Å, в то время как сумма ионных радиусов равна 3,24 Å. Разница составляет $\Delta = 0,06$ Å. Такой порядок величины Δ характерен для всех галогенидов двухвалентных металлов, кристаллизующихся в решетке типа флюорита CaF_2 , например для SrCl_2 , BaF_2 , CdF_2 и др.

Таким образом, электронографически установлено существование при нормальной температуре кубической модификации хлористого бария, относящейся к типу флюорита, а также произведено полное определение этой структуры.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить З. Г. Пинскеру благодарность за предложенную тему и помощь в выполнении работы.

Институт кристаллографии
Академии Наук СССР

Поступило
16 III 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Gemsky, Neues Jahrb. f. Min., Geol., Palaeont., 36, 513 (1913). ² E. Vortisch, *ibid.*, 38, 185 (1915). ³ W. Doll u. W. Klemm, Z. allg. anorg. Chem., 241, 239 (1939). ⁴ В. К. Семенченко, ЖФХ, 19, 298 (1945). ⁵ З. Г. Пинскер, ЖФХ, 15, 559 (1941).