

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Б. К. ВАЙНШТЕЙН

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ
 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 8 VII 1949)

Согласно литературным данным, дигидрат $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, устойчивый в интервале температур $52-85^\circ$ (1), образует псевдоромбические моноклинные или триклинные кристаллы (2). Ниже 52° устойчив гексагидрат, выше 85° — моногидрат.

Препараты для электронографического исследования дигидрата готовились из водного раствора CoCl_2 при температуре высушивания $\sim 60^\circ$. Были получены: а) точечные электрограммы от четырех различных зон, давшие hko , hol , hhl и $h + 2k$, k , \bar{h} — плоскости обрат-

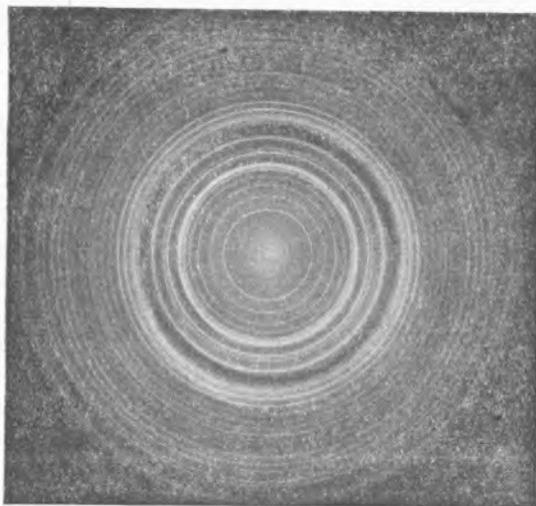


Рис. 1. Электрограмма поликристалла $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

ной решетки; б) электрограммы косых текстур (ось текстуры b); в) электрограммы от поликристалла (рис. 1). На основе этих снимков была установлена элементарная ячейка и проиндексированы все имеющиеся рефлексы.

Дигидрат $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ является моноклинным: $a = 7,315 \pm 10 \text{ \AA}$, $b = 8,544 \pm 10 \text{ \AA}$, $c = 3,581 \pm 5 \text{ \AA}$, $\beta = 97^\circ 30'$. Плотность дигидрата (2,3) $2,42-2,477$, что дает для числа молекул в элементарной ячейке $Z = 1,97-2,01 \approx 2$. Электронографически определенная плотность $2,468$.

На электронограммах имеются погашения hkl -рефлексов $h + k \neq 2n$, что указывает на базоцентрированную ячейку. Пространственная группа $C_{2h}^3 - C2/m$.

Нахождение положений атомов в ячейке было проведено полностью методами гармонического анализа ⁽⁴⁾, что облегчалось тем обстоятельством, что в начале координат находится наиболее тяжелый атом Со. Имеющиеся в ячейке четыре иона Cl (так же как и четыре частицы H₂O) могут располагаться либо на плоскости симметрии, либо на двойной оси. На рис. 2 приведен синтез Харкера (сечение, перпендикулярное оси 2, совпадающее с плоскостью симметрии), построенный по визуальным оценкам интенсивностей и давший сразу координаты Cl. Как видно из рис. 2, ионы Cl расположены вокруг Со почти точными квадратами.

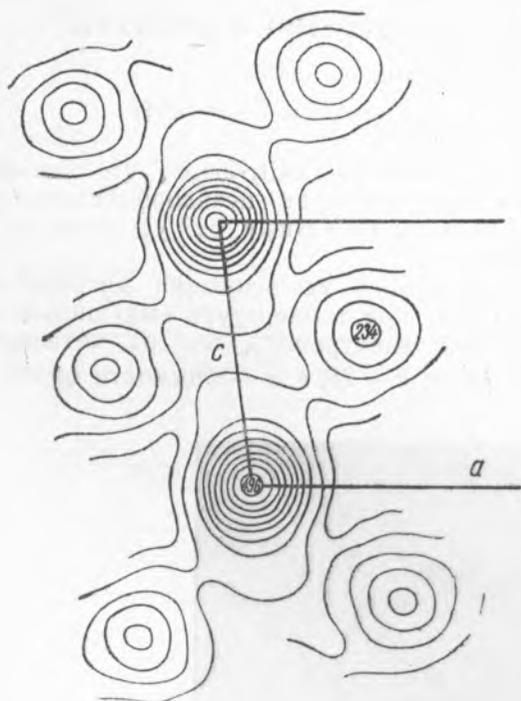


Рис. 2. Синтез Харкера перпендикулярно оси 2 (по значениям F^2)

Одномерный синтез Харкера по амплитудам перпендикулярно плоскости симметрии (рис. 3) дал расположение молекулы воды (кислорода), находящейся на двойной оси. Этот синтез дает непосредственно распределение потенциала ⁽⁴⁾ вдоль оси b (посколь

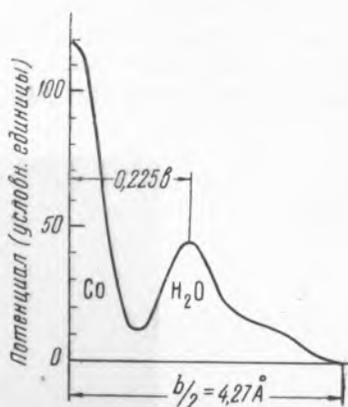
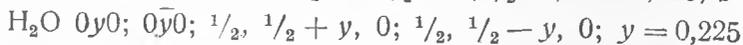
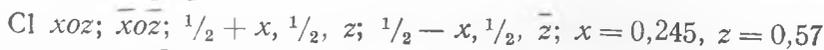
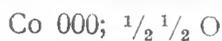


Рис. 3. Синтез Харкера перпендикулярно плоскости симметрии (по амплитудам F)

здесь получается одномерное сечение трехмерного ряда) в условных единицах, т. е. с точностью до множителя. Координаты атомов в ячейке следующие:



В табл. 1 дано сопоставление части экспериментальных и вычисленных интенсивностей для важнейших рефлексов. Всего были рассчитаны интенсивности более 100 рефлексов, давших совпадение, аналогичное приведенному в табл. 1.

Найденная структура представлена на рис. 4. Со окружен четырьмя частицами Cl и двумя H₂O, образующими вместе октаэдр. Сцепляясь ребрами, октаэдры образуют бесконечные цепи, несколько наклонен-

Таблица 1

Сопоставление экспериментальных и вычисленных интенсивностей для $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

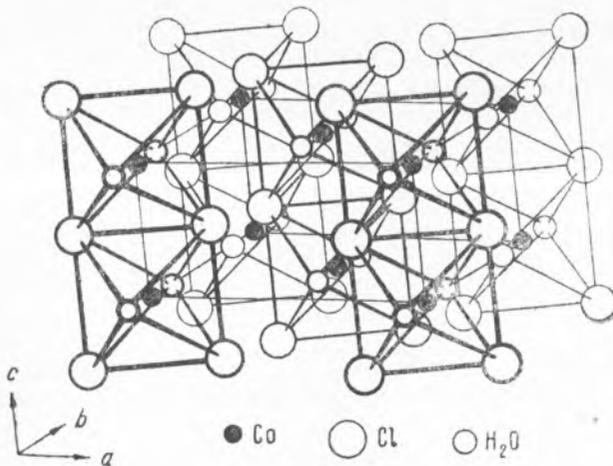
hkl	$I_{\text{эксп}}$	$I_{\text{теор}}$	hkl	$I_{\text{эксп}}$	$I_{\text{теор}}$	hkl	$I_{\text{эксп}}$	$I_{\text{теор}}$
200	1	1,43	221	11	12,7	150	2	2,80
001	1	0,17	131	8	5,5	42 $\bar{1}$	2	1,70
11 $\bar{1}$	1	0,54	31 $\bar{1}$	11	12,2	13 $\bar{2}$	2	3,80
111	18	31,0	24 $\bar{1}$	11	13,2	151	5	2,26
220	70	32,0	241	8	11,3	510	2	1,14
021		21,5	400	18	23,7	312	2	2,10
20 $\bar{1}$	100	100	002	11	13,7	22 $\bar{2}$	2	0,99
130	5	4,5	11 $\bar{2}$	8	9,2	350	2	1,65
201	70	66,4	40 $\bar{1}$	0	0,1	440	5	6,60
310	2	3,6	20 $\bar{2}$	1	0,78	24 $\bar{2}$	1	0,25
22 $\bar{1}$	18	15,5	420	5	5,35	530	1	0,45

Таблица 2

Межатомные расстояния

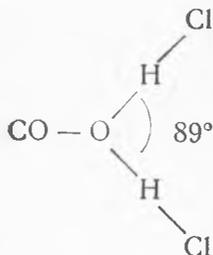
В октаэдре		Между цепями	
Co — Cl	2,53; 2,54 (2,53)	Cl — H ₂ O	3,22; 3,63 (3,19)
Co — H ₂ O	1,93 (2,10)	Cl — Cl	3,82 (3,62)
Cl — Cl	3,58; 3,57 (3,62)		
	(стороны квадрата)		
Cl — H ₂ O	3,18; 3,19 (3,19)		

ные. В двух свободных вершинах каждого октаэдра находятся частицы H_2O . В табл. 2 приведены межатомные расстояния в Å (в скобках даны суммы ионных радиусов; каждое указанное расстояние встречается дважды).

Рис. 4. Структура $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Расстояния между частицами соседних цепей приводят к выводу, что цепи связаны между собой лишь за счет взаимодействия Cl и H₂O. Как видно из табл. 2, частица воды, обладающая двумя положительными коццами — протонами, притягивает к себе по одному Cl из двух соседних цепей, в то время как расстояние до другой пары Cl значительно больше. Это обуславливает моноклинное искажение — квадраты (а вместе с ними все цепи) несколько поворачиваются вокруг оси *b* (рис. 4).

Угол связи



искажен по сравнению с тетраэдрическим углом 109° в свободной молекуле H₂O.

Таким образом, дигидрат CoCl₂·2H₂O представляет собой интересный пример цепочечной структуры, цепи которой связаны между собой лишь водородными связями.

Проведенное исследование является новым свидетельством эффективности электронографического метода определения структур, который удалось распространить и на моноклинные решетки.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступило
1 VII 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ I. N. Derbye and Y. Yngve, Journ. Am. Soc., 38, 1446 (1916). ² A. Neuschaus, Chemie der Erde, 5, 574 (1950). ³ G. L. Clark, Journ. Am. Soc., 42, 2487 (1920). ⁴ Б. К. Вайнштейн и З. Г. Пинскер, ДАН, 64, 49 (1949).