

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Б. К. ВАЙНШТЕЙН

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА  $MnCl_2 \cdot 2H_2O$**

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 17 I 1951)

Литературные данные (1) указывают на близость кристаллических структур дигидратов  $MeCl_2 \cdot 2H_2O$ , где  $Me$  — расположенные последовательно в менделеевской системе металлы  $Mn, Fe, Co, Ni, Cu$ . Согласно этим данным, изоморфными в этой группе структур являются соединения  $Co$  и  $Mn$ . Дигидрат хлористого кобальта был исследован нами ранее (2). Эта моноклинная структура построена из цепей октаэдров  $CoCl_4 \cdot 2H_2O$ , тянущихся вдоль оси  $c$ .

Исследование  $MnCl_2 \cdot 2H_2O$ , так же как и ранее проведенное определение структуры  $CoCl_2 \cdot 2H_2O$  (2), было проведено электронографическим методом. Препараты готовились из водного раствора  $MnCl_2$  высушиванием при температуре  $\sim 65^\circ$ , при которой устойчивым является дигидрат, тогда как при комнатной температуре устойчив гидрат. Кристаллики дигидрата, имеющие розовую окраску, в тончайшей пленке, предназначенной для просвечивания электронами, совершенно бесцветны.

От  $MnCl_2 \cdot 2H_2O$  были получены точечные электронограммы с рефлексами  $hk0$ -,  $h0l$ - и  $hhl$ -ЗОИ, электронограммы от поликристалла и электронограммы косых текстур с осью текстуры  $b$ . Большое сходство электронограмм от поликристалла  $MnCl_2 \cdot 2H_2O$  и  $CoCl_2 \cdot 2H_2O$  свидетельствует об изоморфизме этих структур.

В табл. 1 приведены размеры элементарной ячейки (в Å)  $MnCl_2 \cdot 2H_2O$  и для сравнения данные по  $CoCl_2 \cdot 2H_2O$ .

Таблица 1

	$a$	$b$	$c$	$\beta$
$MnCl_2 \cdot 2H_2O$ . . . . .	7,40 <sub>3±10</sub>	8,77 <sub>0±5</sub>	3,70 <sub>1±5</sub>	98°05'
$CoCl_2 \cdot 2H_2O$ . . . . .	7,31 <sub>5±10</sub>	8,54 <sub>4±10</sub>	3,58 <sub>1±5</sub>	97°30'

Из плотности дигидрата  $MnCl_2 \cdot 2H_2O$  (1)  $d \geq 2,22$  вытекает число молекул в ячейке  $Z \geq 1,915 \approx 2$ . Плотность по электронографическим данным 2,320.

Погашения  $hkl$ -рефлексов  $h + k \neq 2n$  приводят к пространственным группам  $C_s^3$ ,  $C_2^3$  и  $C_{2h}^3$ . Пространственной группой  $MnCl_2 \cdot 2H_2O$  является  $C_{2h}^3$  —  $C_2/m$ . Определение интенсивностей было проведено визуально

по снимкам с кратными экспозициями<sup>(3)</sup> от текстурированных препаратов, т. е. по электронограммам косых текстур (см. рис. 1 на вклейке), дающим наиболее полное разделение отражений<sup>(4)</sup>. От полных интенсивностей  $I$  был совершен переход к амплитудам  $\Phi$  по формуле<sup>(5)</sup>:

$$I = k\rho \frac{1}{\xi} \Phi^2,$$

где  $\xi$  — горизонтальная координата рефлекса на электронограмме. Всего было учтено более 120 отражений.

Координаты атомов были найдены построением разрезов через трехмерный синтез Фурье вдоль оси  $y$  (одномерное сечение) и по плоскости  $xz$  (двумерное сечение). Синтез Фурье по полученным из электронограмм амплитудам  $\Phi$  дает распределение потенциала решетки, максимумы которого отвечают координатам ядер<sup>(6)</sup>. На рис. 2 приведено (в условных единицах) двумерное сечение, определяющее координаты Cl (Mn находится в

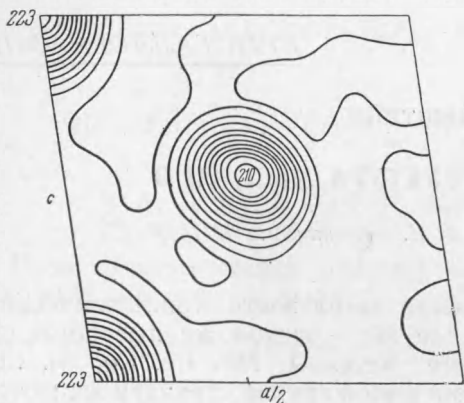


Рис. 2. Двумерное сечение трехмерного ряда Фурье по  $xOz$

начале координат); на рис. 3 — одномерное сечение, определяющее положение воды (кислорода).

Частицы занимают в базоцентрированной ячейке следующие положения:

$$\text{Mn: } 000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0.$$

$$\text{Cl: } x0z; \bar{x}0\bar{z}; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}, z; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2}, \bar{z}.$$

$$x = 0,246, \quad z = 0,563 \quad (\text{в плоскости симметрии}).$$

$$\text{H}_2\text{O: } 0y0; 0\bar{y}0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + y, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, 0.$$

$$y = 0,250 \quad (\text{на двойной оси})$$

Таким образом, эта структура, изоморфная  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (соответствующие параметры для последнего  $x = 0,245$ ,  $z = 0,570$ ,  $y = 0,225$ ), может быть описана следующим образом (см. рис. 4). Mn окружен четырьмя Cl, расположенными почти точно в вершинах квадрата, и еще двумя молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ . Эти шесть частиц образуют октаэдры, которые, сцепляясь ребрами, образуют бесконечные цепи вдоль оси  $z$ .

Табл. 2 дает межатомные расстояния в Å и суммы ионных радиусов.

По сравнению с  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в структуре  $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  можно отметить следующие изменения. Частица  $\text{H}_2\text{O}$  в первой значительно сильнее притянута к центральному иону, имеющему меньший размер

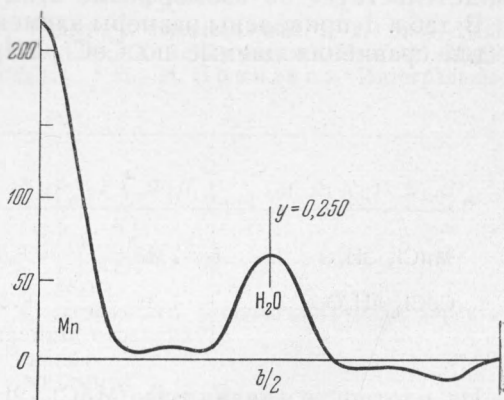


Рис. 3. Одномерное сечение трехмерного ряда Фурье по  $0y0$

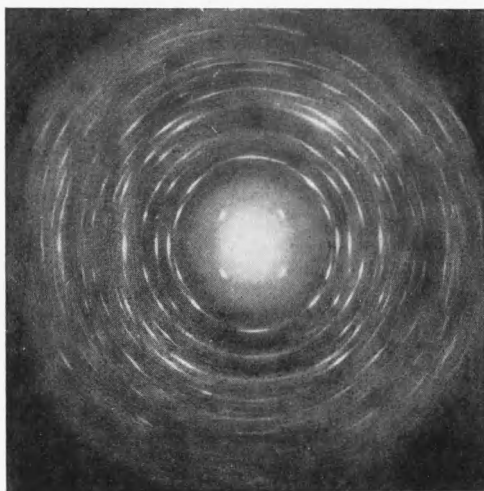
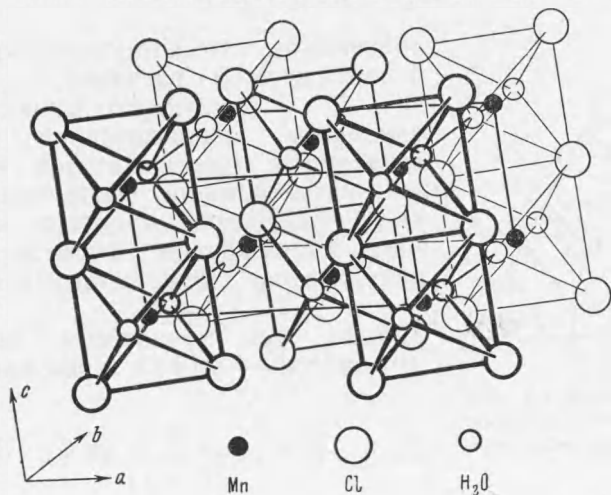


Рис. 1. Электронограмма от текстуры  $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , снятая под углом  $70^\circ$  к пучку (ось текстуры  $b$ )

Межатомные расстояния в структуре  $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 

В октаэдре			Между цепями		
	Межатомн. расстояния в Å	Суммы ионных радиусов в Å		Межатомн. расстояния в Å	Суммы ионных радиусов в Å
Mn — Cl	2,57	2,61	Cl — Cl	3,78	3,62
Cl — Cl	2,60	3,62	H <sub>2</sub> O — Cl	3,15	3,19
	вертик. 3,66				
	гориз. 3,60				
Mn — H <sub>2</sub> O	2,19	2,18	Угол связи Mn—O—H	92°	
H <sub>2</sub> O — Cl	3,38	3,19			
	3,40				
			H <sub>2</sub> O—Cl	3,78	3,19

( $r_{\text{Co}^{2+}} = 0,72 \text{ Å}$ ,  $r_{\text{Mn}^{2+}} = 0,80 \text{ Å}$ ), — на расстояние 1,93 Å при сумме радиусов 2,10 Å. Поэтому октаэдр там более компактен, в частности расстояния Cl—H<sub>2</sub>O в октаэдре совпадают с суммой ионных радиусов

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

Cl и H<sub>2</sub>O (3,19 Å). Связь между цепями в этих структурах водородная, о чем свидетельствует близость к молекуле H<sub>2</sub>O лишь двух Cl из соседних цепей (а два других значительно отдалены).

Образование водородных связей вызывает поворот октаэдров (и тем самым наклон цепей), и структура становится моноклинной. В  $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  водородный характер связи выражен еще ярче, чем в  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , поскольку здесь расстояние O—H—Cl укорочено по сравнению с суммой ионных радиусов, что обычно служит критерием водородной связи.

Имеется пример цепочечной структуры такого же типа, как рассматриваемые, но ромбической —  $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ . Вращающаяся группа NH<sub>3</sub> находится в ней на равных расстояниях от всех ионов Cl из сосед-

