

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

А. ИЕВИНЬШ и Я. ОЗОЛ

**ПРЕЦИЗИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ  
ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ КРИСТАЛЛОВ МОНОКЛИННОЙ  
СИСТЕМЫ**

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 27 V 1953)

Моноклинная система кристаллов наиболее богато представлена в природе, ибо в ней по приблизительным подсчетам кристаллизуется около 39% всех кристаллических веществ<sup>(1)</sup>. При разработке ряда вопросов физической химии мы наталкиваемся на необходимость точного значения параметров элементарной ячейки кристаллов. С этой стороны кристаллы моноклинной системы совершенно не изучены. Из существующих рентгенографических методов определения параметров элементарной ячейки кристаллов самым перспективным в смысле точности и простоты является асимметрический. Во многих работах показана его пригодность для прецизионного определения параметров элементарной ячейки кристаллов кубической, тетрагональной, гексагональной, ромбоэдрической систем<sup>(2, 3)</sup>, а в последнее время — и для кристаллов ромбической системы<sup>(4)</sup>, как из дебаеграмм, так и из рентгенограмм вращения.

Предложенный в свое время Бургером<sup>(5)</sup> метод прецизионного определения параметров элементарной ячейки кристаллов всех систем не нашел широкого распространения, повидимому, из-за сложности необходимой прецизионной аппаратуры и не вполне безукоризненных результатов даваемых этим методом. То же относится и к предложенным в последнее время видоизменениям и упрощениям этого метода, дающим довольно сильно расходящиеся результаты в зависимости от способа расчета<sup>(6)</sup>. Названный метод обладает еще и тем недостатком, что из-за сложности аппаратуры он не предусматривает термостатирование образца. Между тем не может быть и речи о прецизионном определении параметров без точного знания температуры. Экспозиция нормально длится несколько часов, в течение которых температура образца может измениться даже на несколько градусов; между тем, изменение температуры на 1° уже отражается на значении четвертого десятичного знака постоянной. Поэтому прецизионными могут быть признаны только такие методы, которые точно учитывают и температуру образца во время съемки.

Асимметрический метод свободен от этих недостатков. Используя те преимущества, которыми он обладает для снимков вращающегося кристалла<sup>(2)</sup>, нами показана возможность его применения для прецизионного определения всех параметров элементарной ячейки кристаллов моноклинной системы, исходя только из рентгенографических данных.

В качестве примера взяты два вещества: хлорат калия  $\text{KClO}_3$  и диборат кальция  $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Хлорат калия был предметом уже неоднократных исследований<sup>(7)</sup>. Для получения подходящих размеров и формы кристаллов химически чистый препарат  $\text{KClO}_3$  медленно перекристаллизо-

вался, причем вместо обыкновенных чешуйчатых кристаллов получены сравнительно хорошо развитые призмы. Диборат кальция исследован нами впервые. Достаточно крупные кристаллы его приготовлены медленной диффузией сильно подщелоченного раствора тетрабората натрия в раствор хлорида кальция (8).

Для точного определения параметров элементарной ячейки названных кристаллов сняты рентгенограммы вращения вокруг [100], [010] и [001] в прецизионной камере нашей конструкции (2) диаметром 64 мм. Снимки сделаны в специальном термостате при температуре 25°. Кристаллики препаратов подобраны возможно меньших размеров, 0,1—0,3 мм, в направлении, перпендикулярном оси вращения, во избежание ошибок от поглощения. Основным условием прецизионных определений является получение четких интерференционных пятен в области больших углов. Как видно из данных, приведенных в табл. 1 и 2, для вычисления постоянных использовались углы отражения не менее 80°. Для получения достаточного количества рефлексов в этой области нами применены два излучения (Cu и Fe) для дибората кальция и три излучения (Cu, Co, Ni) для хлората калия.

Особое внимание обращено на юстировку и центрировку кристаллов, отчего интерференционные пятна на пленке имеют форму небольших четко ограниченных точек, что позволяет, измерив пленку на компараторе, определить углы отражения с точностью до 0,01°.

В общем случае для определения параметров элементарной ячейки моноклинного кристалла  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и  $\beta$  из уравнения Вульфа-Брэгга

$$\frac{4 \sin^2 \vartheta}{\lambda} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta} \quad (1)$$

необходимо иметь отражения от четырех плоскостей с индексами  $hkl$ ,  $h_1k_1l_1$ ,  $h_2k_2l_2$ ,  $h_3k_3l_3$  и углами отражения  $\vartheta$ ,  $\vartheta_1$ ,  $\vartheta_2$ ,  $\vartheta_3$ , для чего нередко приходится применять и несколько излучений  $\lambda$ ,  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $\lambda_3$  и т. д. Вставив в формулу (1) соответствующие значения для индексов и углов отражения  $\vartheta$ , получаем следующую систему четырех уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{4 \sin^2 \vartheta}{\lambda^2} &= \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}, \\ \frac{4 \sin^2 \vartheta_1}{\lambda_1^2} &= \frac{h_1^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k_1^2}{b^2} + \frac{l_1^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2h_1l_1 \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}, \\ \frac{4 \sin^2 \vartheta_2}{\lambda_2^2} &= \frac{h_2^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k_2^2}{b^2} + \frac{l_2^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2h_2l_2 \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}, \\ \frac{4 \sin^2 \vartheta_3}{\lambda_3^2} &= \frac{h_3^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k_3^2}{b^2} + \frac{l_3^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2h_3l_3 \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}. \end{aligned}$$

Этим уравнениям легко придать линейный вид и решить их относительно  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и  $\beta$ .

Результаты определения постоянных  $a$ ,  $b$ ,  $c$  дибората кальция показаны в табл. 1. Из имевшихся 5 снимков можно было вычислить для  $\beta$  10 значений, причем максимальное отклонение от среднего арифметического для  $\beta = 103,7982^\circ \pm 0,0005$  не превосходит 0,002°.

Здесь мы встречаемся с одним из наиболее простых случаев, так как имеются отражения от плоскостей  $h00$ ,  $00l$ ,  $h_20l_2$  и  $h_3k_30$ , отчего выражения для  $a$ ,  $b$  и  $c$  приобретают сравнительно простой вид и только для вычисления  $\beta$  необходимо иметь 3 уравнения.

На примере хлората калия (табл. 2) показан более сложный случай, когда любая из постоянных получается только решением вышеприведенных 4 уравнений. Однако и в этом случае совпадение результатов очень хорошее.

Таблица 1

Определение постоянных  $a$ ,  $b$ ,  $c$  для дибората кальция из рентгенограмм вращения

№ пленки	Излучение	Индекс	$\theta^\circ$	$a$ , кХ	$b$ , кХ	$c$ , кХ
301	Cu $K\alpha_1$	10.0.0	82,504	7,98364	—	—
254	"	10.0.0	82,508	7,98356	—	—
301	Cu $K\alpha_2$	10.0.0	83,697	7,98342	—	—
254	"	10.0.0	83,697	7,98342	—	—
157	"	10.0.0	83,677	7,98371	—	—
157	Cu $K\alpha_1$	10.0.0	82,501	7,98367	—	—
157	"	4.8.0	86,640	—	6,71256	—
157-а	"	4.8.0	86,665	—	6,71237	—
254	"	0.0.10	84,403	—	—	7,95331
155	"	0.0.10	84,426	—	—	7,95300
				$7,98357 \pm 0,00007$	$6,7124 \pm 0,0001$	$7,9532 \pm 0,0002$

Таблица 2

Определение постоянных  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и  $\beta$  для хлората калия

№ пленки	Направление вращения	Излучение	Индекс	$\theta^\circ$	$\beta^\circ$	$a$ , кХ	$b$ , кХ	$c$ , кХ	
366	[010]	Ni $K\alpha_1$	$50\bar{6}$	80,661					
340	[010]	Cu $K\alpha_1$	$30\bar{9}$	83,043	109,6522	4,64783	5,57967	7,08501	
306	[100]	Cu $K\alpha_1$	072	82,533					
307	[100]	Co $K\alpha_1$	027	81,755					
366	[010]	Ni $K\alpha_2$	$50\bar{6}$	81,519					
340	[010]	Cu $K\alpha_2$	$30\bar{9}$	84,319	109,6503	4,64735	5,57957	7,08491	
306	[100]	Cu $K\alpha_2$	072	83,722					
307	[100]	Co $K\alpha_1$	027	81,755					
366	[010]	Ni $K\alpha_1$	$50\bar{6}$	80,661					
340	[010]	Cu $K\alpha_2$	$30\bar{9}$	84,319	109,6501	4,64746	—	7,08491	
306	[100]	Cu $K\alpha_2$	072	83,722					
307	[100]	Co $K\alpha_1$	027	81,755					
366	[010]	Ni $K\alpha_1$	$50\bar{6}$	80,661					
340	[010]	Cu $K\alpha_1$	$30\bar{9}$	83,043	109,6459	4,64764	—	7,08471	
306	[100]	Cu $K\alpha_2$	072	83,722					
307	[100]	Co $K\alpha_1$	027	81,755					
366	[010]	Ni $K\alpha_1$	$50\bar{6}$	80,661					
340	[010]	Cu $K\alpha_2$	$30\bar{9}$	84,319	109,6445	4,64732	—	7,08466	
306	[100]	Cu $K\alpha_1$	072	82,533					
307	[100]	Co $K\alpha_1$	027	81,755					
366	[010]	Ni $K\alpha_2$	$50\bar{6}$	81,519					
340	[010]	Cu $K\alpha_1$	$30\bar{9}$	83,043	109,6465	4,64749	—	7,08476	
306	[100]	Cu $K\alpha_1$	072	82,533					
307	[100]	Co $K\alpha_1$	027	81,755					
						$109,6483 \pm 0,0013$	$4,6475 \pm 0,0001$	$5,57962 \pm 0,00005$	$7,0848 \pm 0,0001$

Рассматривая представленные в табл. 1 и 2 результаты, можно прийти к заключению, что определение асимметрическим методом величины моноклинного угла возможно с точностью до тысячных долей градуса, а определение ребер элементарной ячейки — с точностью до 1—2 единиц в четвертом десятичном знаке, т. е. до тысячных (0,002—0,003) долей процента.

Институт химии  
Академии наук Латв.ССР

Поступило  
23 II 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. М. Бургер, Рентгеновская кристаллография, М., 1948, стр. 480.  
<sup>2</sup> А. Ф. Иевиньш, Изв. АН Латв.ССР, № 3 (13), 35 (1948). <sup>3</sup> M. Straumanis, A. Ievinš, Die Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nach der asymmetrischen Methode, Berlin, 1940. <sup>4</sup> Я. Я. Саука, ЖФХ, 25, 41 (1951). <sup>5</sup> M. J. Buegger, Z. Krystallogr., 97, 433 (1937). <sup>6</sup> Olga Weisz, W. Cochran, N. F. Cole, Acta Cryst., 1, 83 (1948). <sup>7</sup> W. H. Zachariasen, Z. Krystallogr., 71, 501 (1929).  
<sup>8</sup> Я. К. Озол, А. Ф. Иевиньш, Изв. АН Латв.ССР, № 11 (64), 119 (1952).