

ХИМИЯ ИЛИМДЕРИ
ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ
CHEMICAL SCIENCES

Абдыбалиев Д.А., Ибраимова К.Б., Мураталиева А.Р., Тургунбаев Н.А.

**ЖЕЗДИН КЭЭ БИР КОШУЛМАЛАРЫНЫН
КРИСТАЛЛДЫК ЖАНА КРИСТАЛЛОГРАФИЯЛЫК
КАСИЕТТЕРИН ОКУП ҮЙРӨНҮҮ**

Абдыбалиев Д.А., Ибраимова К.Б., Мураталиева А.Р., Тургунбаев Н.А.

**ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И
КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ
СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ**

D.A. Abdybaliev, K.B. Ibraimova, A.R. Muratalieva, N.A. Turgunbaev

**THE STUDY OF CRYSTALLOGRAPHIC
AND CRYSTALCHEMICAL PECULIARTIES OF SOME
COPPER COMPOUNDS**

УДК: 548:034.3

Жез химиялык элемент болуп саналат, байыркы убактан бери абдан белгилүү жана көп колдонулат. Күмүш жана алтын менен бирге жез тыйындарды чегүүдө пайдаланылат, кол өнөрчүлүктө жана электротехникада да колдонулат. Жезди өндүрүү боюнча Дүйнөлүк лидер катары Чили, андан кийин АКШ, Россия, Казакстан, Канада, Замбия, Заир, Польша жана Перу эсептелет. Жез жумшак, оор, чоюлчак жана жетиштүү бышык кызыл-сары түстөгү металл. Таза жез жылуулукту жана электр тогун абдан жаакшы өткөрөт, мындан бир гана күмүшкө гана багынат, ал эми анын электр өткөрүмдүүлүгү мышьяк, сурьма, кремний аралашмаларынын алдында кескин төмөндөйт. Бул макалада жездин кээ бир татаал кошулмаларынын кристаллдык жана кристаллографиялык түзүлүшү курамынын касиеттери каралган. Натыйжада жөнөкөй уячаларынын чоңдуктары: a , b , c , α , β , γ жана көлөмү V эсептелип чыгарылган.

Негизги сөздөр: жез, химиялык кошулмалар, касиеттери, кристалл, кристаллография, жөнөкөй уячалар, уячалардын өлчөмдөрү.

Медь является химическим элементом, очень известна и широко используется с древних времен. Медь наряду с серебром и золотом используется для чеканки монет, применяется в произведениях искусства и в электротехнике. Мировым лидером по производству меди считается Чили, затем идут США, Россия, Ка-

захстан, Канада, Замбия, Заир, Польша и Перу. Медь мягкий, тяжелый, ковкий, тягучий, вязкий и достаточно прочный металл красновато-желтого цвета. Чистая медь очень хорошо проводит тепло и электрический ток, уступая в этом только серебру, но ее электрическая проводимость резко падает в присутствии примесей мышьяка, сурьмы и кремния. В данной работе изучены кристаллические и кристаллографические свойства некоторых соединений меди. В результате определены параметры элементарной ячейки: a , b , c , α , β , γ и вычислены объемы V .

Ключевые слова: медь, химические соединения, свойства, кристалл, кристаллография, элементарная ячейка, параметры ячейки.

Copper is a chemical element, very well known and widely used since ancient times. Copper along with silver and gold is used for coinage, used in works of art and electrical engineering. The world leader in copper production is Chile, followed by the USA, Russia, Kazakhstan, Canada, Zambia, Zaire, Poland and Peru. Copper is a soft, heavy, malleable, viscous and quite durable reddish-yellow metal. Pure copper very well conducts heat and electric current, second only to silver, but its electrical conductivity drops sharply in the presence of impurities of arsenic, antimony, silicon and others. In this paper, the crystal and crystallographic properties of some copper compounds are studied. As a result, the parameters of the unit cell are determined: a , b , c , α , β , γ and volumes V are calculated.

Key words: copper, chemical compounds, properties, crystal, crystallography, unit cell, cell parameters.

Рентгенофазовые анализы выполнены авторами в рентгеновской лаборатории.

Для этих целей, нами использованы как аналитические, так и графические методы [1,4] интерпретации порошковой дифрактограммы (либо дифрактограммы).

Известно, что для определения и установления кристаллографических параметров, строения и структуры, необходимо иметь идеально выращенные монокристаллы [3] минералов или сложные химические соединения.

Иногда порошковый метод [5] является незаменимым, если вещество (или проба) находится только в виде порошка и в однородном кристаллическом состоянии.

Рентгеновские порошковые методы в последнее время широко применяются для идентификации кристаллических веществ, если даже неизвестен химический состав веществ [6,7].

В результате измерения порошковой дифрактограммы получаются межплоскостные расстояния отражающих от плоскостей d_{hkl} (Å), а также относительные интенсивности дифракционных линий I/I_0 , тогда во многих случаях, порошковая дифрактограмма служит характеристикой данного кристаллического вещества.

Нами были применены экспериментально вычисленные данные значения: I/I_0 и b (Å) для определения кристаллографических кристаллохимических параметров элементарной ячейки кристаллической сингонии (a, b, c) и установления миллеровских индексов (h, k, l), а также углов (α, β, γ) между составляющими гранями элементарной ячейки.

При определении и установлении параметров элементарной ячейки можно пользоваться уравнением как для ромбической, так и для моноклинной системы [5].

Квадратичная форма уравнения для моноклинной сингонии имеет следующий вид:

$$\sin^2\theta_{hkl} = \frac{\lambda^2}{4} \left[\frac{h^2/a^2 + l^2/c^2 - 2hlc \cos(\beta/ac) + k^2/b^2}{\sin^2\beta} \right], \quad (1)$$

где a, b, c – длины сторон элементарной ячейки; h, k, l – миллеровские индексы плоскостей; λ –

длина волны рентгеновских лучей.

При решении уравнения (1) возникают некоторые трудности, их можно упростить, если использовать более простые соотношения, которые получаются для выражения $\sin^2\theta$ исходя из параметров обратной решетки элементарной ячейки:

$$a^* = 1/a, b^* = 1/b, c^* = 1/c \quad (2)$$

Тогда для моноклинной системы уравнение (1) имеет вид:

$$\sin^2\theta_{hkl} = \frac{\lambda^2}{4} (h^2/a^{*2} + k^2/b^{*2} + l^2/c^{*2} + 2hlc^*a^*\cos\beta^*), \quad (3)$$

где β^* – угол между ребрами c и a .

Решение уравнения (3) можно дать методом Липсона [3,7], где были разработаны способы индексирования любых порошковых рентгенограмм независимо от симметрии кристаллов и является полезным, особенно для кристаллов триклинных систем.

В вычислениях методом Ито [9] – это выявление зон $hk0, 0kl, h0l$ и $00l$. Тогда из уравнения (3), получим выражение:

$$\sin^2\theta_{h00} = \frac{\lambda^2}{4} h^2 a^{*2} = \sin^2\theta_{100}, \quad (4)$$

$$\sin^2\theta_{0k0} = \frac{\lambda^2}{4} k^2 b^{*2} = \sin^2\theta_{010}, \quad (5)$$

$$\sin^2\theta_{00l} = \frac{\lambda^2}{4} l^2 c^{*2} = \sin^2\theta_{001}. \quad (6)$$

Учитывая уравнение (4), (5) и (6) для моноклинной сингонии кристаллической решетки имеет вид:

$$\begin{aligned} \sin^2\theta_{hkl} &= \sin^2\theta_{100} + \sin^2\theta_{010} + \\ &+ \sin^2\theta_{001} - 2hls \sin\theta_{100} \sin\theta_{001} \cos\beta. \end{aligned} \quad (7)$$

Отсюда видно, что уравнение (4), (5) и (6) в некотором допущении совпадает с уравнениями (5.20) и (5.21) по методу Липсона [1,5]. Тогда параметры элементарной ячейки можно найти из экспериментальных значений $\sin^2\theta$.

При расшифровке дифрактограммы (или порошковой дифрактограммы) учитывается, что $\sin^2\theta_{h00}$, $\sin^2\theta_{0k0}$ и $\sin^2\theta_{00l}$.

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ КЫРГЫЗСТАНА, № 1, 2019

Таблица 1

Кристаллографические параметры некоторых соединений меди

Название соединений	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_4$	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	
1. Молекулярный вес, М, а.е.м.	451,91	395,81	337,68	319,61	297,63	235,28	170,48	132,70	
2. Удельный вес, ρ , г/см ³	0,263	0,99	0,96	1,01	1,02	1,08	1,008	1,002	
3. Молекулярный объем, V_m , см ³ /моль	174,56	399,81	351,75	316,44	291,79	217,82	169,13	132,43	
4. Удельный объем, V_u , см ³ /г	3,802	1,01	1,042	0,99	0,98	0,926	0,992	0,998	
5. Объем элементарной ячейки, V , $\cdot 10^{-36}\text{см}^3$	2014,03	144,08	160,90	82,23	294,94	135,02	47,90	87,34	
6. Значение позиционных координат, в Å	a	10,4308	6,1491	6,3172	6,3868	8,1467	11,5970	5,6927	5,4008
	b	10,5544	4,2520	4,6820	2,9185	5,4350	3,3680	2,4620	3,5966
	c	15,820	5,5759	5,4761	4,4275	6,7689	3,3564	3,5400	4,5549
7. Соотношение между свеличинами: a,b,c	c/a	1,517	0,907	0,867	0,693	0,831	0,289	0,622	0,909
	c/b	1,499	1,311	1,169	1,517	1,245	0,996	1,438	1,266
8. Значение углов между гранями, в град.	α	90	90	90	90	90	90	90	90
	β	99,0	81,13	83,24	91,50	79,47	92	74,55	80,48
	γ	90	90	90	90	90	90	90	90
9. Количество формульных единиц, N	48	38	20	26	26	37	9	15	
10. Масса одной молекулы, m , $\cdot 10^{-29}$ г	75,07	65,75	56,09	53,09	49,44	39,08	28,32	22,04	
11. Линейные размеры, L, $\cdot 10^{-12}$ см	1,956	1,865	1,763	1,732	1,690	1,577	1,402	1,282	
12. Диаметры молекул, D, $\cdot 10^{-12}$ см	0,623	0,594	0,561	0,551	0,538	0,502	0,446	0,408	
13. Радиусы молекул, r, $\cdot 10^{-12}$ см	0,311	0,297	0,280	0,275	0,269	0,251	0,223	0,204	
14. Количество молекул в элементарной ячейке, Z	6	2	4	3	6	4	2	6	
15. Относительные ошибки, в %	0,01	0,008	0,08	0,03	0,01	0,02	0,03	0,01	

Таким образом, полученные значения параметров элементарной ячейки занесены в таблицу. Форма и виды пространственного изображения элементарной ячейки показаны на рисунке 1.

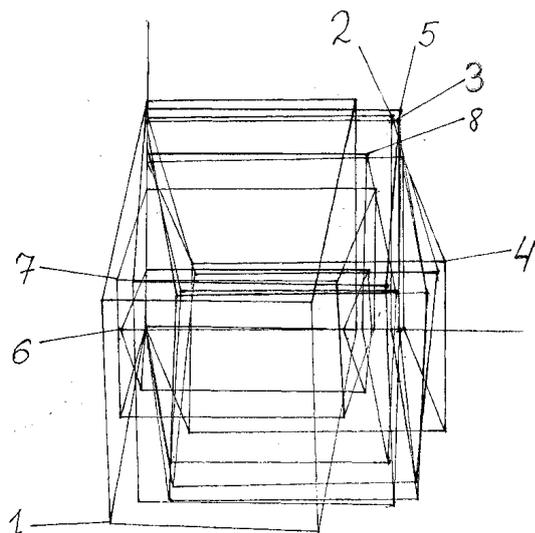


Рис. 1. Виды и формы пространственного изображения элементарной ячейки кристаллической решетки некоторых соединений меди моноклинной сингонии.

1. $\text{CuSO}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
2. $\text{CuSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
3. $\text{CuSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
4. $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
5. $\text{CuCO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
6. $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$
7. $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
8. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Вывод.

1. Впервые определены параметры элементарной ячейки кристаллической решетки: a , b , c , α , β , γ и V .

2. Рассчитаны: количество формульных единиц, масса отдельной молекулы, а также количество молекул содержащихся в элементарной ячейке.

3. Результаты работы могут быть использованы на практических занятиях по физике твердого тела, а также как справочный материал.

Литература:

1. Липсон Г., Кокрен В. Определение структуры кристаллов. - ИЛ. - 1956.
2. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов // Под редакцией профессора Я.С. Уманского. Изд-во физматиздат. - М. - 1961. - 860 с.
3. Порай-Кошиц М.А. Основы рентгеноструктурного анализа химических соединений. - М. - Высшая школа, 1982. - 151 с.
4. Азаров Л., Бургер М. Метод порошка в рентгенографии. - М. - ИЛ. - 1956.
5. Липсон Г., Стипл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. / Пер. с англ. Е.Н. Беловой и Г.П. Литвинской. - М.: Мир, 1972. - 384 с.
6. Абдыбалиев Д.А. Синтез и изучение соединений анилина методом физико-химического анализа // Изв. Кырг. ССР. - сер. хим.- биол. - наука. - Фрунзе. Деп-во ВИНТИ от 15.08.89. №5483. - В89.
7. Ito T. X-ray Studies in Polimorphism. Maruzen. - Tokyo. - 1950.

Рецензент: д.ф.-м.н., профессор Чечейбаев Б.Ч.