

Абдыбалиев Д.А., Тургунбаев Н.А.

ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОГО И КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ АРСЕНАТА МЕДИ, КАДМИЯ И НАТРИЯ

D.A. Abdybaliev, N.A. Turgunbaev

THE STUDY OF CRYSTALL AND SOME COMBINATION OF ARSENATE COPPER, CADMIUM AND NATRIUM STRUCTURE

УДК: 548.3:677.014.872:034 (04) А-13

Бул макалада арсенат кадмий, жез жана натрийдин химиялык жол менен алынган татаал куймаларынын жөнөкөй уячаларынын чоңдуктары:  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$  аныкталган. Торчолордогу молекуланын узундуктары жана алардын ээлеген көлөмдөрү өлчөнгөн.

**Негизги сөздөр:** арсенат кадмий, жез, натрий, элементардык уяча, молекулалардын размерлери.

Впервые определены кристаллографические и кристаллохимические параметры элементарной ячейки:  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$  и некоторых соединений арсената кадмия, меди и натрия.

Вычислены линейные размеры и диаметры молекул, а также количество молекул содержащейся в элементарной ячейке.

**Ключевые слова:** арсенат кадмия, меди, натрия, элементарная ячейка, размеры молекул, количество молекул.

The crystallographic and crystalchemical peculiarities of simple cels such as  $(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma, V)$  and some combinations of arsenate cadmium and natrium, copper have been first defined there.

Besides, the lineal measures and molecule diameters have been determined together with the quantity of molecule that contains in simple cell.

**Key words:** copper, volume, cell, molecule, crystal, arsenate cadmium, copper, natrium, diameters.

Экспериментально полученные данные [1] значения относительной интенсивности дифракционных линий  $I/I_0$  и межплоскостное расстояние  $d_{hkl}$  в  $A$  является исходным объектом для дальнейшего изучения кристаллической структуры и строения арсената меди, кадмия и натрия.

Проведенные поисковые работы, предварительного расчета для соединений арсенатов меди, кадмия и натрия можно предположит, что они кристаллизуются в моноклинной системе кристаллической решетки [3-5].

Поэтому для веществ, относящихся к ромбической сингонии или (моноклинной системы), задача индизирования существенно усложняется [2]. В этом случае приходится определять три константы связанные с экспериментальными значениями  $\sin^2\theta c$  уравнением:

$$\sin^2\theta_{hkl} = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2, \dots \quad (1)$$

Тогда величины  $Ah^2, Bk^2$  и  $Cl^2$  и их сумма могут дать возможные значения на рентгенограмме. Вычисления сокращаются, если использовать, для

выражения  $\sin^2\theta$  параметров обратной решетки элементарной ячейки, а именно исходит из

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

Мы знаем, что в обратном пространстве расстояние от начала координат до некоторого узла  $hkl$  равна  $2\sin\theta_{hkl}$ , и поэтому узлы, для которых  $\theta = \theta_m$ , расположатся на поверхности сферы радиусом  $2\sin\theta_m$ . Объем этой сферы равен  $4\pi(2\sin\theta_m)^3/3$ ; внутри нее находятся все узлы, для которых  $\theta < \theta_m$ . Число таких узлов примерно определяется отношением объема сферы к объему элементарной ячейки обратной решетки:

$$\frac{32\pi\sin^3\theta_m}{3a^*b^*c^*}, \dots \quad (3)$$

Это число не соответствует количеству линий порошковой рентгенограммы, для которых угол  $\theta$  меньше  $\theta_m$ , по ряду причин. Тогда число различных допустимых значений  $\theta$  сокращается примерно до

$$\frac{4\pi\sin^3\theta_m}{3a^*b^*c^*}, \dots \quad (4)$$

Если обозначим буквой  $M$  число наблюдаемых линий на рентгенограмме, тогда можно было записать

$$M \approx \frac{2\pi\sin^3\theta_m}{3a^*b^*c^*}, \dots \quad (5)$$

Откуда

$$A = \frac{\lambda^2}{4a^2} = \frac{1}{4}a^{*2}, a^* = 2\sqrt{A}, \dots \quad (6)$$

$$\text{Аналогично } b^* = 2\sqrt{B}, \quad c^* = 2\sqrt{C} \dots \quad (7)$$

Поэтому

$$M \approx \frac{2\pi\sin^3\theta_m}{24\sqrt{ABC}} \approx \frac{\sin^3\theta_m}{4\sqrt{ABC}} \dots \quad (8)$$

$$\text{или } \sqrt{ABC} \approx \frac{\sin^3\theta_m}{4M} \dots \quad (9)$$

Если  $A, B, C$  величины одного порядка, то  $\sqrt{ABC}$  можно заменить на  $A^{3/2}$  (или  $B^{3/2}$  или  $C^{3/2}$ ) и приближенно значение  $A$  будет

$$\left(\frac{\sin^3 \theta_m}{4M}\right)^{2/3}, \dots \quad (10)$$

т.е.

$$A \approx \left(\frac{1}{4}\right)^{2/3} \frac{\sin^2 \theta}{M^{2/3}} \approx \frac{0,4 \sin^2 \theta}{M^{2/3}} \dots \quad (10')$$

Если предполагать, что величины  $A, B, C$  близки к  $0,4 \cdot 0,25/20^{2/3} = 0,014$ , то можно получить в действительности  $A=0,0148, B=0,0346, C=0,0183$ .

Таким образом, этот метод позволяет правильно определить порядок величин  $A, B$  и  $C$ .

Хотя задача представляется пугающей, но все же можно их разрешить простыми примерами.

Допустим, что

$$\sin^2 \theta_{100}=A, \sin^2 \theta_{010}=B, \sin^2 \theta_{001}=C \dots \quad (11)$$

Тогда

$$\begin{aligned} \sin^2 \theta_{011} &= B + C = \sin^2 \theta_{010} + \sin^2 \theta_{001} \\ \sin^2 \theta_{101} &= A + C = \sin^2 \theta_{100} + \sin^2 \theta_{001} \dots \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \sin^2 \theta_{110} &= A + B = \sin^2 \theta_{100} + \sin^2 \theta_{010} \\ \sin^2 \theta_{111} &= A + B + C = \sin^2 \theta_{100} + \sin^2 \theta_{010} + \sin^2 \theta_{001} \end{aligned}$$

Перепишем уравнение в другом виде:

$$\begin{aligned} C &= \sin^2 \theta_{001} = \sin^2 \theta_{101} - \sin^2 \theta_{100} = \sin^2 \theta_{011} - \\ &- \sin^2 \theta_{010} = \sin^2 \theta_{hk1} - \sin^2 \theta_{hk0} \dots \end{aligned} \quad (12')$$

Для решения этих проблем, составим диаграмму от количество линий в зависимости разности  $\sin^2 \theta$  для порошковой диаграммы.

Тогда коэффициент  $C$  должен достаточно часто встречаться в разностях величин  $\sin^2 \theta$ , хотя бы для двух линий, и обратно, каждую разность желательно испробовать в роли возможного коэффициента  $A, B$  или  $C$ .

Точность определяется на основании расчетных данных для известных структур.

В моноклинной системе с осью  $b$ , перпендикулярной плоскости, в которой лежат оси  $a$  и  $c$ ,  $\sin^2 \theta$  задается уравнением

$$\sin^2 \theta_{hkl} = \frac{\lambda^2}{4} \frac{h^2/a^2 + l^2/c^2 - 2hlc \cos \beta / a \cdot c + k^2/b^2}{\sin^2 \beta}, \dots \quad (13)$$

где ребро  $b$  перпендикулярно плоскости  $a$  и  $c$ , в которой лежат ребры  $a$  и  $c$ ;  $\alpha, \beta$  – угол между  $a$  и  $c$ ;  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения.

Вычисление упрощается, если использовать уравнение (2), т.е. для  $\sin^2 \theta$  будем исходить из параметров обратной элементарной ячейки. Тогда для моноклинной системы

$$\sin^2 \theta_{hkl} = \frac{\lambda^2}{4} (h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hlc^* a^* \cos \beta^*) \dots \quad (14)$$

В этом случае метод Липсона и Ито [4,5] является достаточно эффективными.

Следовательно, коэффициенты  $A, B$  и  $C$  можно определить следующим образом

$$\left. \begin{aligned} Ah^2 &= \frac{\lambda^2 a^{*2}}{4} = \sin^2 \theta_{h00} \\ Bk^2 &= \frac{\lambda^2 b^{*2}}{4} = \sin^2 \theta_{0k0} \\ Cl^2 &= \frac{\lambda^2 c^{*2}}{4} = \sin^2 \theta_{00l} \end{aligned} \right\} \dots \quad (15)$$

Тогда из эксперимента можно найти такие значения, где соответствовали бы величины:  $\sin^2 \theta_{100}, \sin^2 \theta_{010}$  и  $\sin^2 \theta_{001}$ , а затем для рефлексов дифракционных линий, можно проиндексировать  $hk0$  и  $0kl$  путем сравнения вычисленных и экспериментально полученных значений  $\sin^2 \theta$  [2].

Таким образом, используя приемы индексирования рентгенограмм как ромбических, так и моноклинных и даже триклинных систем можно найти значения  $\sin^2 \theta_{100}, \sin^2 \theta_{010}$  и  $\sin^2 \theta_{001}$ .

Угол  $\beta$  определяется из уравнения (14) комбинированием  $[h_1, k_1, l_1]$  и  $[h_2, k_2, l_2]$  Миллеровских индексов плоскостей и даже из уравнения (13) [3,5].

Далее можно построить пространственное изображение элементарной ячейки [6,7].

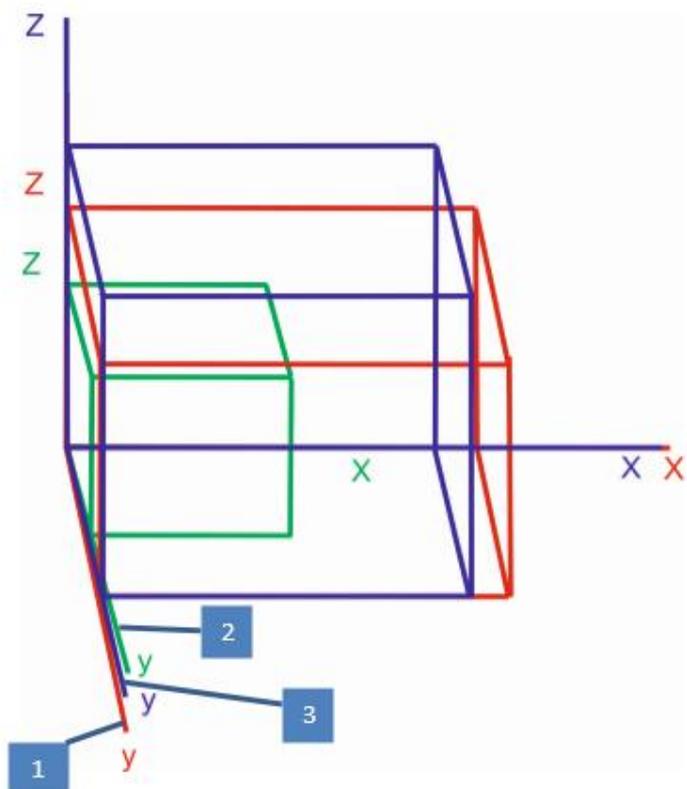
Все вычисленные значения параметров элементарной ячейки занесены на табл. 1 и показано на рис 1,2,3.

### Вывод

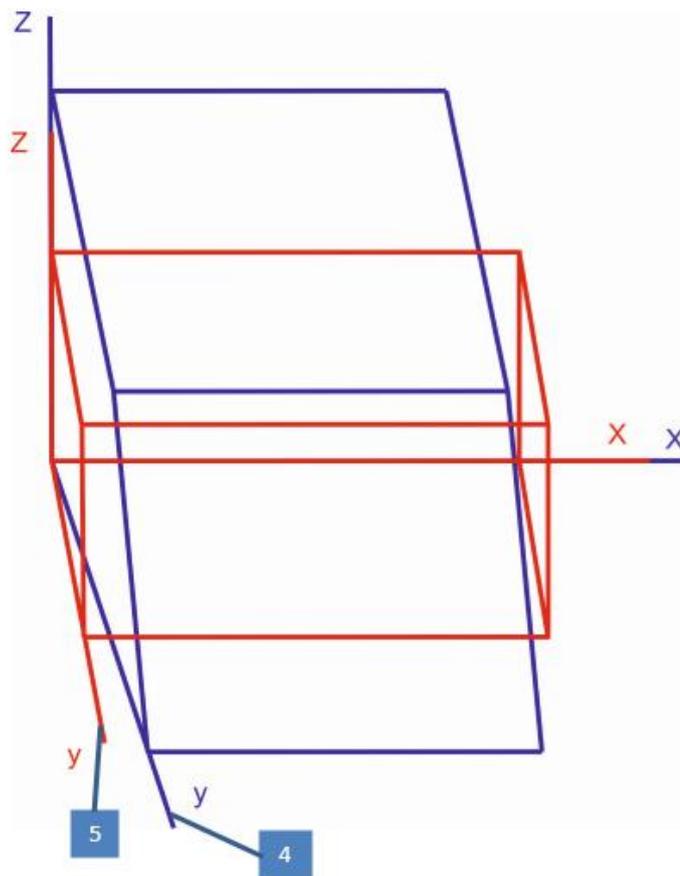
1. Впервые определены параметры элементарной ячейки  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$  и  $V$ .
2. Построены формы и типы пространственного изображения элементарной ячейки (рис. 1,2,3).
3. Результаты работы может служить как справочный материал при проведении практических занятий по физике твердого тела.

Кристаллографические параметры некоторых соединений арсената меди, кадмия и натрия

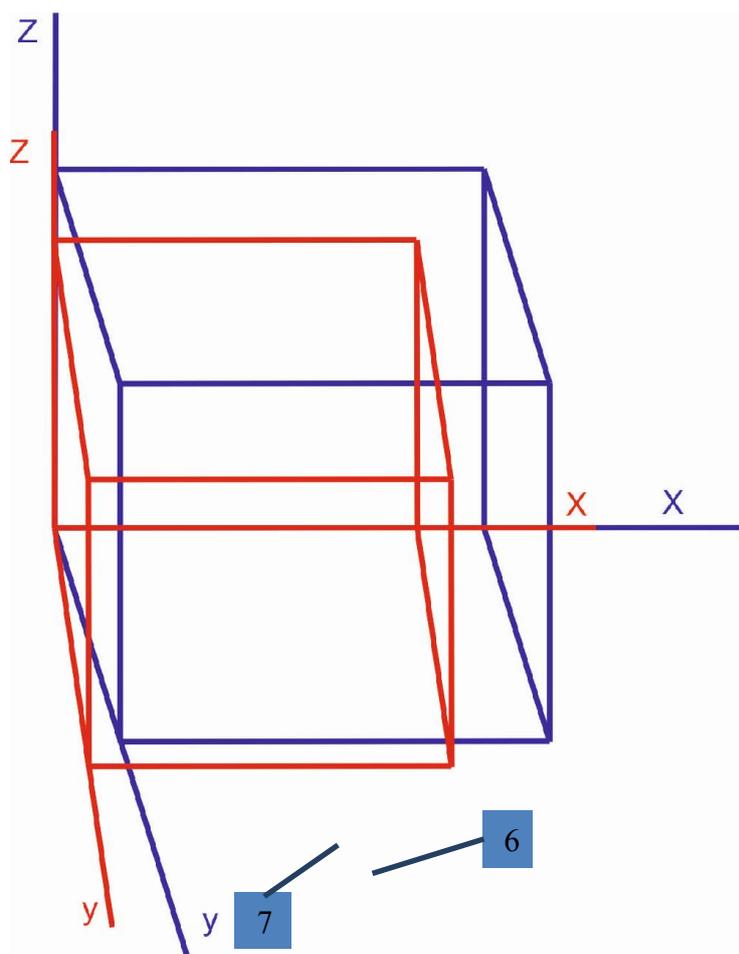
Наименование соединений	$3\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 0,33 \cdot \text{CuSO}_4 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cd}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 5(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{CS} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_3 \cdot \text{AsO}_4 \cdot 7\text{NaHCO}_3$	$\text{Cd}_3(\text{AsO}_4)_2$	$\text{Cu}_3 \cdot \text{AsO}_4 \cdot 7(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{CS}$	$\text{Cu}_3(\text{AsO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_3 \cdot \text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	
1	2/3	4	5	6	7	8	9	10
1. Молекулярный вес, М, а.е.м.		1535,15	891,47	795,96	615,09	578,11	540,67	424,14
2. Удельный вес, $\rho$ , г/см <sup>3</sup>		2,45	2,22	1,19	1,00	0,9	1,01	1,03
3. Молекулярный объем, $V_m$ , см <sup>3</sup> /моль		626,59	401,56	668,9	615,09	642,34	535,32	411,79
4. Удельный объем, $V_v$ , см <sup>3</sup> /г		0,408	0,450	0,840	1,00	1,11	0,99	0,97
5. Значение позиционных а координат, в	Å, b c	5,7133	12,3822	11,5212	14,4333	11,4775	10,4840	9,5287
		2,6525	9,5027	6,1650	5,4646	4,5050	4,5244	6,2440
		4,5997	11,4554	9,6483	6,5225	6,5428	9,5608	7,6375
6. Соотношение позиционных с/а координат c/b		0,80	0,925	0,837	0,452	0,5705	0,912	0,801
		1,734	1,205	1,565	1,193	2,113	2,113	1,223
7. Углы между гранями, в градусах,	$\alpha$ $\beta$ $\gamma$	90	9	90	90	90	90	90
		78,38	77,50	71,27	79,36	77,0	77,3	83,26
		90	90	90	90	90	90	90
8. Количество формульных единиц		80	58	50	50	13	43	44
9. Масса одной молекулы, $m$ , $\cdot 10^{-29}$ г		25,46	14,792	13,20	10,20	9,597	8,96	7,034
10. Линейные размеры, $L$ , $\cdot 10^{-12}$ см		2,943	2,455	2,363	2,169	2,085	2,078	1,916
11. Диаметры молекул, $D$ , $\cdot 10^{-12}$ см		0,94	0,78	0,75	0,69	0,66	0,66	0,61
12. Объем элементарной ячейки, $V$ , $\cdot 10^{-36}$ см <sup>3</sup>		1678,1	400,61	669,47	615,20	595,02	536,18	4,0181
13. Количество молекулы в элементарной ячейке, $Z$		6	2	5	5	3	5	6
14. Относительные ошибки, в %		0,1	0,005	0,01	0,01	0,003	0,05	0,05



**Рис. 1** Формы пространственного изображения элементарной ячейки в моноклинной системе арсената меди  
 1.  $3\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 0,33\text{CuSO}_4 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$     2.  $\text{Cu}_3\text{AsO}_4 \cdot 7(\text{NH}_2) \cdot \text{CS}$     3.  $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



**Рис. 2** Формы пространственного изображения элементарной ячейки в моноклинной системе арсената кадмия  
 4.  $\text{Cd}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 5(\text{NH}_2) \cdot \text{CS} \cdot \text{H}_2\text{O}$     5.  $\text{Cd}_3(\text{AsO}_4)_2$



**Рис. 3** Типы и формы пространственного изображения в моноклинной сингонии арсената натрия  
 6.  $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 7\text{NaHCO}_3$   
 7.  $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

#### Библиографический список литературы

1. Акбаев А.А. Взаимодействие солей тяжелых металлов с азотсодержащими соединениями и физически активных веществ – Фрунзе.–«Илим».–1984.–470 с.
2. Липсон Г., Кокрен В. Определение структуры кристаллов.– «Илим».–1956.
3. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов // Под ред. проф. Я.С.Уманского. Изд-во физмат. лит. – М.– 1961. – 860 с.
4. Lipson H. ActaCryst. 2. 43 (1943).
5. Липсон Г., Стипл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм // Пер. с англ. Е.Н.Беловой и Г.П.Литвинской // Под ред. академика Н.В.Белова. – М. – Мир. – 1972. – 384 с.
6. Джапаров Р.Д. Физика твердого тела. Лаб. практикум для студентов инж. – техн. специальностей. – Бишкек. ИЦ Текник – 2007. – 39 с.
7. Абдыбалиев Д.А. и др. Начертательная геометрия с основами инженерной графики. – Бишкек. – 2013. – 30 с.

Рецензент: к.ф.-м.н., с.н.с. НАН КР Омуралиев С.Б.