

STRUKTURA SMĚSNÝCH KRYSTALŮ CHLORIDU LITHNÉHO A MANGANATÉHO

BLAHOSLAV STEHLÍK

Vojenská technická akademie v Brně

C. Sandonini a G. Scarpa [1] zjistili termochemickou analysou, že chlorid lithný se neomezeně mísí v tuhé fázi s chloridem manganatým. Tato mísitelnost je pozoruhodná tím, že obě soli se vzájemně liší typem molekuly i krystalovou strukturou. Chlorid lithný tvoří iontovou mřížku s hexakisoktaedrickou souměrností O_h^5 , kdežto chlorid manganatý vrstvou mřížku s trigonálně skalenoedrickou souměrností D_{3d}^5 . Způsob uspořádání iontů ve směsných krystalech byl proto podroben röntgenometrickému zkoumání.

I. Způsob srovnávání struktury obou složek

Při hexagonálním popisu struktury chloridu manganatého uvádějí A. Ferrari, A. Celesi a F. Giorgio [2] hodnotu mřížkových konstant $a = 7,350$ Å a $c = 17,45$ Å. Základní hranol lze však vymezit jednodušeji, takže místo 12 molekul obsahuje pouze 3, počítá-li se s poloviční hodnotou $a = 3,675$ Å. Ionty Mn^{2+} mají trojčetnou polohu

$$000; \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{3}; \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{2}{3}.$$

Ionty Cl^- mají šestičetnou polohu

$$\left(000; \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{3}; \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{2}{3}\right) \pm 00 \frac{1}{4}.$$

Při kubickém popisu chloridu lithného uvádějí A. Levinš, M. Straumanis a K. Karlsons [3] mřížkovou konstantu $a' = 5,1295$ Å. Ionty Li^+ mají čtyřčetnou polohu

$$000; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$$

a ionty Cl^- čtyřčetnou polohu

$$\left(000; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right) + 00 \frac{1}{2}.$$

Transformujeme-li mřížku do hexagonálního popisu, pak mřížková konstanta a se rovná polovině úhlopříčky krychlové stěny, kdežto mřížková konstanta c se rovná prostorové úhlopříčce krychle:

$$a = \frac{a'}{2} \sqrt{2} = 3,628 \text{ Å},$$

$$c' = a' \sqrt{3} = 8,87 \text{ Å}.$$

Mřížka má pak rhomboedrickou souměrnost C_{3i}^2 — $R\bar{3}$. Ionty Li^+ mají trojčetnou polohu

$$000; \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{2}{3}; \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{2}{3}$$

a ionty Cl^- polohu

$$\left(000; \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{2}{3}; \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{3}\right) + 00 \frac{1}{2}.$$

Abychom usnadnili srovnávání s mřížkou chloridu manganatého, zvolíme pro mřížkovou konstantu a dvojnásobnou hodnotu:

$$c = 2 c' = 17,74 \text{ \AA}.$$

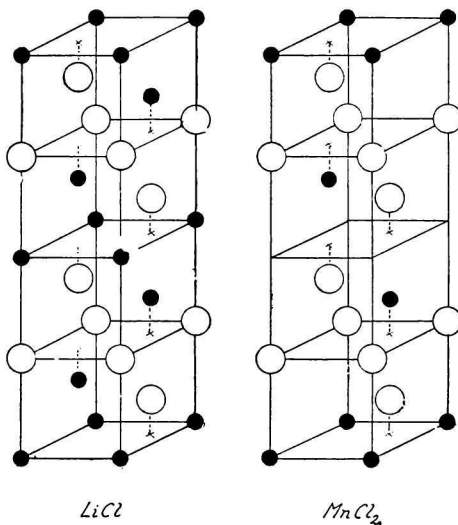
Ionty Li^+ budou mít šestičetnou polohu

$$\left(000; \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{3}; \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{2}{3}\right) + \left(000; 00 \frac{1}{2}\right)$$

a ionty Cl^- polohu

$$\left(000; \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{3}; \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{2}{3}\right) \pm 00 \frac{1}{4}.$$

Oba základní hranoly jsou znázorněny na obr. 1.



Obr. 1.

Základní hranoly chloridu lithného i manganatého mají prakticky stejný objem, jak je patrné z tab. 1. Jestliže různá velikost kationtů nemá vliv na tento objem, pak chloridové ionty jsou dokonale hexagonálně stěsnány.

Ta b. 1. Mřížkové konstanty a objem základního hranolu v Å

	<i>a</i>		<i>c/a</i>	
LiCl	3,628	17,74	4,89	202
2LiCl + MnCl ₂	3,65	17,6	4,82	202
MnCl ₂	3,675	17,45	4,75	204

V iontové mřížce chloridu lithného se střídají vrstvy kationtů s vrstvami aniontů. V mřížce chloridu manganatého jsou však ionty Mn²⁺ umístěny pouze v sudých vrstvách mezi vrstvami aniontů. Poněvadž každá vrstva iontů Mn²⁺ leží vždy jen na jedné straně vrstvy aniontů Cl⁻, jsou anionty deformovány. Chlorid manganatý má proto základní hranol poněkud širší a nižší než chlorid lithný.

II. Mřížkové konstanty směsných krystalů

Směsi LiCl a MnCl₂·2H₂O v molekulárních poměrech 1:1, 2:1 a 4:1 byly zvolna zahřívány v proudu chlorovodíku, jenž odnášel vypuzenou krystalovou vodu a zabraňoval vzniku oxychloridu. Po roztavení byla směs zvolna ochlazena asi na 100 °C. Ztuhlá tavenina byla rozemletá v horké třence a prášek byl zataven do trubičky z Lindemannaova skla.

Snímky získané s použitím záření CuK α jsou vyhodnoceny v tab. 2. Z naměřených vzdáleností čar od hlavního paprsku *s/2* jsou pro Braggovy úhly θ vypočteny hodnoty

Ta b. 2. Směsné krystaly LiCl + MnCl₂ v poměrech 4:1, 2:1, 1:1
Záření CuK α

<i>s/2</i> cm			10 ³ ·sin ² θ					<i>hkl</i>	int.
4:1	2:1	1:1	LiCl	4:1	2:1	1:1	MnCl ₂		
1,70	1,70	1,71	68	69	69	70	70	006	<i>s—w</i>
1,94	1,94	1,94	90	90	90	90	89	104	<i>s—s</i>
2,58	2,58	2,58	(152) (153)	155	155	155	154 158	107 009	0— <i>w</i>
2,78	2,78	2,78	180	178	178	178	176	110	<i>s—s</i>
2,92	2,92	2,92	(197)	195	195	195	194	113	0— <i>w</i>
3,32	3,32	3,30	248 248	247	247	245	242 246	202 116	<i>m—w</i>
3,50	3,52	3,54	271	272	275	277	281	0,0,12	<i>w—w</i>
4,10	4,10	4,10	361	359	359	359	359	208	<i>w—w</i>
4,68	4,68	4,66	451	448	448	444	441	214	<i>w—w</i>
5,23	5,22	5,20	541	535	533	530	527	300	<i>w—w</i>

Tab. 3. Směsné krystaly $2\text{LiCl} + \text{MnCl}_2$
Záření $\text{MoK}\alpha$

$s/2$	$10^3 \cdot \sin^2\theta$		hkl	$-\frac{h+k}{l} + \frac{h-k+l}{2}$	$\frac{h-k+l}{2}$	int.	
	poz.	poč.				poč.	poz.
0,80	16	15	006	6	3	800	<i>s</i>
0,93	21	19	104	3	3	1000	<i>vs</i>
1,12	31	33	107	6	—	40	<i>w</i>
		33	009	9	—		
1,22	36	38	110	0	0	200	<i>s</i>
1,30	41	42	113	3	—	20	<i>w</i>
		52	116	6	3	30	
1,50	54	53	202	0	3	30	<i>w</i>
		53	1,0,10	9	6	30	
1,55	58	58	0,0,12	12	6	60	<i>w</i>
1,60	61	60	205	3	—	20	<i>vw</i>
1,77	75	76	208	6	6	100	<i>m</i>
1,95	90	92	214	3	3	200	<i>m</i>
2,20	114	113	300	—3	—3	30	<i>w</i>
		128	306	3	6	10	
2,34	128	128	2,1,10	9	6	20	<i>vw</i>
		151	220	0	0	20	<i>w</i>
2,55	151	151	220	0	0	20	<i>w</i>
2,73	172	171	3,0,12	9	9	40	<i>w</i>
2,95	90	92	214	3	3	100	
		209	2,2,12	12	12	20	<i>w</i>
3,05	211	210	404	0	6	20	
		234	0,0,24	24	12	20	<i>w</i>
3,22	234	233	0,0,24	24	12	20	<i>w</i>
3,44	265	265	410	—3	3	10	<i>w</i>
3,48	268	269	413	0	—	2	<i>vw</i>
3,58	282	280	416	3	6	25	<i>w</i>
3,70	300	298	419	6	—	4	<i>vw</i>
3,86	324	323	4,1,12	9	9	25	<i>w</i>
3,98	340	340	330	0	0	4	
4,07	356	355	422	0	3	2	
4,23	377	379	428	6	6	2	<i>vw</i>
4,35	398	398	3,3,12	6	6		
4,71	453	454	600	—6	—6	2	<i>vw</i>
5,69	605	605	440	0	0	1	<i>vw</i>
6,10	666	663	4,4,12	12	—6	1	
7,03	795	794	630	—3	—3	2	<i>vw</i>

$\sin^2\vartheta$. Jsou tu také uvedeny hodnoty $\sin^2\vartheta$ pro čisté složky LiCl a MnCl_2 , vypočtené podle hexagonálního vztahu

$$\sin^2\vartheta = A(h^2 + k^2 + hk) + C l^2,$$

kde do výrazů

$$A = \frac{\lambda^2}{4 a^2}, \quad C = \frac{\lambda^2}{4 c^2}$$

byla doazena za vlnovou délku λ hodnota 1,54 Å a za mřížkové konstanty a a c hodnoty již uvedené. Hodnoty $\sin^2\vartheta$ pro ty čáry LiCl, které zákonitě vyhasínají, jsou vloženy do závorek.

Z tabulky je patrné, že hodnoty $\sin^2\vartheta$ pro všechny tři směsi leží mezi hodnotami vypočtenými pro obě složky a že se vzájemně velmi málo liší. Výjimku činí odrazy 0,0,12 a 300, kde se hodnoty $\sin^2\vartheta$ zřetelně mění se složením směsi. Posunování čar se změnou složení směsi je charakteristickým znakem tvorby směsných krystalů.

Z posunování odrazů 0,0,12 a 300 je zřejmo, že s rostoucím obsahem iontů Mn^{2+} se hrana základního hranolu c postupně zmenšuje, kdežto hrana a se prodlužuje. U ostatních odrazů se vliv změny hran částečně kompenzuje, takže jejich posunování je méně zřetelné.

Poněvadž mangan silně absorbuje záření $\text{CuK}\alpha$, je na snímcích poměrně málo čar. K přesnějšímu zjištění mřížkových konstant je nutno použít vyšších řádů odrazů. Proto byl pořízen ještě snímek směsi $2\text{LiCl} + \text{MnCl}_2$ s použitím záření $\text{MoK}\alpha$, jež je manganem mnohem méně absorbováno. Vyhodnocení snímku je uvedeno v tab. 3.

Tabulka 4

hkl	$10^3 \cdot \sin^2\vartheta$		$10^5 A$
300	114	12	951
220	151	16	944
410	265	28	945
330	341	36	948
600	453	48	944
440	605	64	946
630	795	84	946
		střed	946
hkl	$10^3 \cdot \sin^2\vartheta$		$10^6 C$
0,0,12	58	144	403
0,0,24	234	576	406
		střed	405

Pro změřeni mřížkových konstant jsou z této tabulky vybrány odrazy $hk0$ a $00l$ a sestaveny do tab. 4. Dělením hodnot $\sin^2\theta$ hodnotami $h^2 + k^2 + l^2$ nebo hodnotami l^2 vyplývají hodnoty konstant A a C . Z průměrných hodnot $A = 0,00905$ a $C = 0,00405$ vyplývají pak po dosazení vlnové délky $\lambda = 0,710$ Å hodnoty mřížkových konstant směsných krystalů $a = 3,65$ Å a $c = 17,6$ Å.

Z tab. 1 je patrné, že hodnoty mřížkových konstant směsných krystalů leží mezi hodnotami čistých složek. Poměr c/a při přechodu od LiCl k MnCl_2 se zvětšuje, objem základního hranolu se však prakticky nemění. To znamená, že i ve směsných krystalech jsou ionty Cl^- dokonale stěsnány a že s rostoucím obsahem polarisujících iontů Mn^{2+} roste deformace iontů Cl^- .

III. Struktura směsných krystalů

Strukturu směsných krystalů lze si představit jako přechod od struktury chloridu lithného ke struktuře chloridu manganatého, takže ve vrstvách kationtů se nahrazují vždy 2 ionty Li^+ 1 iontem Mn^{2+} a volnou mezerou.

Je otázkou, zda se ionty Mn^{2+} umísťují statisticky ve všech vrstvách kationtů struktury LiCl anebo jen v suchých vrstvách, jako je tomu u MnCl_2 . V prvním případě by se vyskytovaly jen takové odrazy hkl , u nichž $l = 2n$ a $h - k + l/2 = 3n$, kde n je celé číslo. Jak patrné z tab. 2, není tato podmínka splněna u pozorovaných odrazů 009, 107, 113, 205, 413 a 419. V druhém případě se mohou vyskytovat jen takové odrazy, u nichž platí podmínka $-h + k + l = 3n$. Všechny pozorované odrazy této podmínce vyhovují. Ionty Mn^{2+} se tedy usazují pouze v sudých vrstvách kationtů.

Druhou otázkou je, zda se ionty Mn^{2+} usazují v sudých vrstvách statisticky nebo při určitých poměrech nějak pravidelně. Poněvadž základním hranolem se vymezuje v každé vrstvě pouze 1 kation, mohlo by dojít k pravidelnému střídání iontů Li^+ a Mn^{2+} pouze za vzniku vyšší struktury, která by se prozradila objevením se nových čar. Ve směsích při celkovém poměru kationtů 1 1, 1 2 a 1 4 čili při poměru kationtů v sudých vrstvách 2 1, 1 1 a 1 2 nebyly nové čáry zjištěny. To nasvědčuje tomu, že v sudých vrstvách se umísťují ionty Mn^{2+} statisticky. Ionty Li^+ se umísťují statisticky ve všech vrstvách kationtů.

Tato představa struktury směsných krystalů je v tab. 2 pro směs $2\text{LiCl} + \text{MnCl}_2$ ověřena srovnáním pozorovaných intenzit s vypočtenými.

Z obecného vzorce pro složky strukturního faktoru při souměrnosti $C_{2i}^2 - R\bar{3}$

$$A = 4 \left(1 + 2 \cos\pi \frac{2h - 2k + l}{3} \right) \cdot [\cos\pi (2hx + 2ky + lz) + \cos\pi (2hx + 2iy + lz) + \cos\pi (2ix + 2hy + lz)],$$

$$B = 0$$

vyplývá pro speciální polohu iontů Li^+ hodnota $A = 3$. Při polovičním obsazení míst ve směsném krystalu je $A = 1,5$.

Pro speciální polohu iontů Cl^- vyplývá hodnota

$$A = 3, \text{ jestliže } l = 4n,$$

$$A = -3, \text{ jestliže } l = 4n + 2.$$

Z obecného vzorce pro složky strukturního faktoru při souměrnosti D_{3d}^5 --
 $- R \bar{3} m$

$$A = 4 \left(1 + 2 \cos 2\pi \frac{-h + k + l}{3} \right) \cdot \{ \cos \pi [(h - k)(x - y) - 2lz] \cos \pi i(x + y) + \\ + \cos \pi [(k - i)(x - y) - 2lz] \cos \pi h(x + y) + \cos \pi [(i - h)(x - y) - \\ - 2lz] \cos \pi k(x + y) \},$$

$$B = 0$$

vyplývá pro speciální polohu iontů Mn^{2+} hodnota $A = 1,5$ pro libovolné l . Při polovičním obsazení míst ve směsném krystalu je $A = 0,75$. Pro speciální polohu iontů Cl^- vyplývají z druhého všeobecného vzorce tytéž hodnoty jako z prvního.

Je-li f zářivost iontů, pak strukturní faktor pro směsný krystal má hodnotu

$$S = 1,5 f_{\text{Li}} + 0,75 f_{\text{Mn}} + 3 f_{\text{Cl}}, \text{ když } l = 4n,$$

$$S = 1,5 f_{\text{Li}} + 0,75 f_{\text{Mn}} - 3 f_{\text{Cl}}, \text{ když } l = 4n + 2,$$

$$S = 0,75 f_{\text{Mn}}, \text{ když } l = 2n + 1.$$

Intensita odrazů je úměrná čtverci strukturního faktoru a počtu odrazových ploch ν , jež má hodnotu 2 pro odrazy $00l$, 6 pro $h00$ a $hk0$, 12 pro $hk0$, $h0l$ a hhl a konečně 24 pro hkl . Dále je úměrná spojitému faktoru

$$\frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin^2 \vartheta \cdot \cos \vartheta}.$$

Intensita vypočtená podle vzorce

$$I = \nu S^2 \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{\sin^2 \vartheta \cdot \cos \vartheta}$$

je v tab. 3 uváděna v hodnotách $I/360$.

Tyto hodnoty uspokojivě souhlasí s pozorovanými intenzitami, které jsou vyjádřeny odhadem: νs — velmi silná čára, s — silná, m — střední, w — slabá, νw — velmi slabá. Uvedená představa o struktuře směsných krystalů se tím potvrzuje.

Souhrn

Ve směsných krystalech chloridu lithného s chloridem manganatým jsou anionty Cl^- uspořádány do dokonalého šesterečného stěsnání. Místa ve vrstvách kationtů se obsazují ionty Li^+ a Mn^{2+} statisticky. Ionty Li^+ se umísťují ve všech vrstvách, kdežto ionty Mn^{2+} jen v sudých.

СТРУКТУРА СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ ХЛОРИСТОГО ЛИТИЯ
И МАРГАНЦА

БЛАГОСЛАВ СТЕГЛИК

Военная техническая академия в Брно

Выводы

В смешанных кристаллах хлористого лития и марганца анионы Cl^- втеснены в форму совершенной гексагональной системы. Места в слоях катионов заняты ионами Li^+ и Mn^{2+} статически. Ионы Li^+ размещены во всех слоях, тогда как ионы Mn^{2+} только в слоях четных.

Поступило в редакцию 4. VII. 1955 г.

STRUKTUR VON MISCHKRISTALLEN DES LITHIUM- UND
MANGANCHLORIDS

BLAŽOSLAV STEHLÍK

Technische Militärakademie in Brno

Zusammenfassung

In Mischkristallen des Lithium- und Manganchlorids sind die Cl^- -anionen in einer vollkommenen hexagonalen dichten Kugelpackung angeordnet. Die Stellen in den Kationenschichten sind durch Li^+ und Mn^{2+} statistisch besetzt. Während die Li^+ -ionen in allen Schichten eingebaut sind, treten die Mn^{2+} -ionen nur in den geradzahligen Schichten auf.

In die Redaktion eingelangt den 4. VII. 1955

LITERATURA

1. Sandonini C., Scarpa G., *Atti Accad. Lincei* (5) 22, II, 163 (1913). 2. Ferrari A., Celesi A., Giorgio F., *Rend. Accad. Lincei* 9, 782 (1929). 3. Ievinš A., Straumanis M., Karlsons K., *Z. phys. Chem. B* 40, 146 (1938).

Došlo do redakcie 4. VII. 1955