

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Ю. Д. КОНДРАШЕВ и Н. Н. ФЕДОРОВА

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА CoHO_2

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 12 XI 1953)

Известна способность двухвалентного кобальта легко окисляться в гидроокиси до трехвалентного состояния. Это происходит, например, в процессе сушки обычной розовой модификации гидроокиси при 100° и сопровождается изменением цвета до темнокоричневого. Рентгенограмма полученного продукта совершенно отлична от рентгенограммы $\beta\text{-Co(OH)}_2$ и очень близка к рентгенограмме минерала стейниерита ⁽¹⁾ с идеальным составом $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Поэтому можно считать, что в результате такого окисления образуется гидроокись трехвалентного кобальта CoHO_2^* .

В настоящей работе приводятся результаты исследования кристаллической структуры этого вещества. Препарат в виде темнокоричневого дисперсного порошка получался окислением влажной Co(OH)_2 на воздухе при 100° . Для улучшения сформированности решетки он подвергался кипячению в воде в течение 50 час. Степень окисления кобальта по анализу соответствовала формуле $\text{CoO}_{1,439}$. Плотность порошка, определявшаяся пикнометрически в бензоле, была найдена равной $4,72 \text{ г/см}^3$.

Съемка порошкограмм производилась в камере ВРС с диаметром кассеты 143,2 мм на излучение $\text{Ni}_{K\alpha}$. Межплоскостные расстояния и интенсивности линий определялись по снимку образца с NaCl в качестве эталона. Наличие внутреннего стандарта позволяло после фотометрирования и измерения площадей пиков произвести исправление на адсорбционный фактор и одновременно учесть влияние условий проявления и фотометрирования ⁽²⁾. Таким образом, получались значения экспериментальных интенсивностей линий. При расчете относительных интенсивностей использовались атомные амплитуды с поправкой на ионизацию, принималась во внимание также дисперсионная поправка для кобальта, равная 2,6.

При индцировании порошкограммы мы, приняв октаэдрическую координацию кобальта и зная приблизительные размеры полиэдров, руководствовались представлениями о плотных упаковках, развитыми Н. В. Беловым ⁽³⁾, т. е. стремились найти прежде всего тип упаковки анионов и затем мотив расположения катионов, определяющие в конечном счете вид рентгенограммы. Сопоставление с известными структурами гидроокисей MeHO_2 не привело к успеху, индцирование оказалось возможным лишь при предположении шестислойной слоистой упаковки с гексагональной элементарной ячейкой.

* Следует указать, что в таблицах Ханавалта и др. ⁽⁴⁾ для Co(OH)_2 приведены данные порошкограммы CoHO_2 .

Из порошкограммы были определены следующие размеры этой ячейки: $a = 2,849 \pm 0,001$ кХ, $c = 13,130 \pm 0,005$ кХ. Индексы подчиняются условно ромбоэдричности, параметры ромбоэдрической ячейки: $a = 4,676 \pm 0,002$ кХ, $\chi = 35^\circ 28'30'' \pm 30''$. Рентгенографическая плотность $4,92$ г/см³, число молекул в ячейке (гексагональной) $2,87$, т. е. 3.

Таблица 1

Межплоскостные расстояния и интенсивности линий CoNO_2

$hkl_{\text{гекс}}$	$hkl_{\text{ромб}}$	$\frac{d}{n}$ эксп. в Å	$\frac{d}{n}$ выч. в Å	$F^2_{\text{эксп } \rho}$	$F^2_{\text{теор. } \rho}$
003	111	4,375	4,377	34	37
$\bar{1}01$	001	2,424	2,425	15	17
102	110	2,310	2,310	123	123
006	222	(2,491)	2,188	7	4
$\bar{1}04$	112	1,973	1,972	22	25
105	221	1,799	1,798	186	139
$\bar{1}07$	223	1,494	1,493	80	86
009	333	1,459	1,459	14	10
110	011	1,424	1,424	125	100
108	332	(1,368)	1,366	43	34
113	120	1,354	1,354	132	90
201	111	1,229	1,228	13	12
$\bar{2}02$	002	1,212	1,212	55	49
116	231	1,194	1,194	14	20
1.010	334	1,159	1,159	60	60
204	220	—	1,155	(0)	15
$\bar{2}05$	113	1,117	1,116	59	63
0.0.12	444	1,094	1,094	15	19
1.0.11	443	(1,074)	1,074	(7)	8
207	331	1,031	1,031	31	45
119	342	1,019	1,019	22	34
$\bar{2}08$	224	0,9854	0,9862	18	20
1.0.13	445	—	0,9347	(0)	14
121	021	(0,9304)	0,9302	25	18
$\bar{1}22$	112	0,9229	0,9223	81	60
2.010	442	0,8986	0,8990	—	36
124	130	—	0,8970	57	20
$\bar{1}25$	203	0,8790	0,8788	—	80
1.0.14	554	—	0,8766	100	19
0.0.15	555	—	0,8753	—	15
1.1.12	453	0,8679	0,8677	59	74
$\bar{2}.0.11$	335	—	0,8578	0	6

Результаты индирования и экспериментальные и вычисленные межплоскостные расстояния приведены в табл. 1.

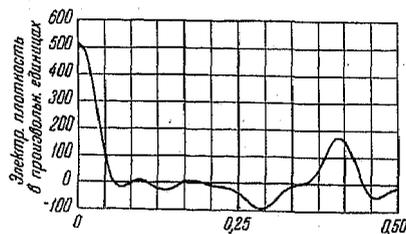


Рис. 1. Сечение электронной плотности по направлению (111)

Из возможных в данном случае трех пространственных групп: $D_3^7 - R32$, $C_{3v}^5 - R3m$ и $D_{3d}^5 = -R3m$ была выбрана голоэдрическая группа D_{3d}^5 , так как наличие лишь однократного (для кобальта) и двукратного (для кислорода) положений приводит во всех случаях к комплексу D_{3d}^5 . Координаты кобальта в ромбоэдрической установке $-\bar{0}00$, координаты кислорода — xxx , xxx .

Параметр χ определялся построением линейного сечения F -ряда по пространственной диагонали ромбоэдрической ячейки (знаки всех струк-

турных амплитуд в данном случае были заданы положением иона кобальта). На сечении кроме максимума в начале координат, соответствующего кобальту, выявляется четкий кислородный максимум, координата которого дает величину параметра $x = 0,41$ (см. рис. 1). Рассчитанные исходя из этого значения величины $F_{\text{теор}}^2$ p хорошо совпадают с экспериментальными данными (табл. 1). Для удобства сравнения в значения $F_{\text{эксп}}^2$ p внесена температурная поправка, принятая в первом приближении равной температурной поправке для NaCl.

Из табл. 1 видно, что в некоторых случаях имеет место наложение линий. Повторное построение сечения F -ряда с учетом этого обстоятельства не привело к заметному изменению величины параметра x .

Значение параметра 0,41 приводит к структуре, состоящей из слоев заполненных октаэдров, чередующихся со слоями незаполненных тригональных призм, и принадлежащей, таким образом, к типу NaNF_2 (см. рис. 2). Формально структура CoHO_2 близка к исходной структуре $\text{Co}(\text{OH})_2$, отличаясь от последней лишь небольшим сдвигом слоев заполненных октаэдров, чем и объясняется, вероятно, легкость ее получения в довольно хорошо сформированном виде при сравнительно низкой температуре. Причиной этого сдвига и превращения незаполненных октаэдров и тетраэдров в призмы является, так же как и в структуре NaNF_2 , существование водородных связей между ионами O^{2-} и OH^{-1} , приводящее к появлению почти симметричной группы OH_2^{-3} (вертикальные ребра призм).

Расстояния между ионами в структуре равны: $\text{O}_{\text{II}}-\text{O}_{\text{II}}$ 2,85 Å; $\text{O}_I-\text{O}_{\text{III}}$ 2,63 Å; $\text{O}_I-\text{O}_{\text{II}}$ 2,36 Å; $\text{Co}-\text{O}$ 1,94 Å.

Обращает на себя внимание малая величина расстояния между ионами, связанными водородной связью. Это значение (2,36 Å) заметно меньше найденного в структуре $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ минимального расстояния для водородной связи 2,49 Å⁽⁴⁾. В связи с этим находится и малый объем на одну молекулу CoHO_2 (30,8 Å³ в сравнении с ~ 34 Å³ для MnHO_2 и ~ 36 Å³ для FeHO_2).

Найденная структура является первым представителем структур с трехгранными призмами для класса гидроокисей MeHO_2 и подтверждает сильное влияние водородной связи на строение последних.

Выражаем благодарность Н. А. Марасанову за предоставление в наше распоряжение образца CoHO_2 .

Научно-исследовательский
аккумуляторный институт

Поступило
30 VI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ S. R. В. Cooke, D. I. Doan, Am. Mineral., **20**, 274 (1935). ² Я. С. Уманский, С. С. Хидекель, ЖФХ, **15**, 983 (1941). ³ Н. В. Белов, Структура ионных кристаллов и металлических фаз, изд. АН СССР, 1947. ⁴ R. Ueda, X-Rays, **5**, 21 (1948). ⁵ J. D. Hanawalt, H. W. Rinn, Z. K. Frevel, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **10**, 457 (1938).

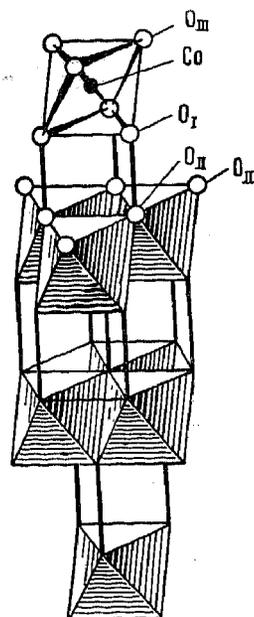


Рис. 2. Структура CoHO_2