

27.2.24
2755

ROCZNIKI CHEMII

ORGAN

POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

ZAŁOŻONY PRZEZ
JANA ZAWIDZKIEGO

BIBLIOTEKA
Instytutu Chemii
Uniwersytetu i Politechniki
we WROCŁAWIU

KOMITET REDAKCYJNY:

E. BEKIER, W. BOBROWNICKI,
A. DORABIALSKA, K. DZIEWOŃSKI,
S. GLIXELLI, W. LAMPE,
S. PRZYŁĘCKI, E. SUCHARDA,
W. ŚWIĘTOSŁAWSKI

REDAKTOR:
T. MIŁOBĘDZKI

SEKRETARZ REDAKCJI:
S. ŻEROMSKI

ROCZNIK 1937
TOM XVII



WARSZAWA 1937

NAKŁADEM POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO
Z ZASIŁKU MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBLICZNEGO

Precyzyjne oznaczenie stałych sieci przestrzennej diamentu i grafitu.

La détermination précise des constantes réticulaires du diamant et du graphite.

(Otrzymano 29. I. 1937).

Stałe sieci przestrzennych wielu pierwiastków, szczególnie metali, znane są już z dokładnością, dającą się osiągać w precyzyjnych pomiarach rentgenograficznych, a więc co najwyżej z błędem $\pm 0,01\%$ ¹⁾. Wielkość ta posiada podstawowe znaczenie dla krystalochemii, pozwalając na obliczenie np. promieni atomowych danych pierwiastków. Poza tym możliwie dokładna znajomość tej wielkości niezbędna jest dla tych ciał, które mają służyć w pomiarach rentgenograficznych jako substancje wzorcowe. Do takich zalicza się diament, użyty pod postacią drobnego pyłu. Jego stała sieci przestrzennej znana była dotychczas z błędem, przekraczającym znacznie wyżej podaną granicę¹⁾. Wobec poważnych zalet, przemawiających za użyciem diamentu jako wzorca, przystąpiłem w poniższych badaniach do precyzyjnego oznaczenia stałej sieci jego przestrzennej i to w szerszym zakresie temperatur. Zarazem badaniami tymi objąłem również drugą alotropową odmianę węgla, tj. grafit.

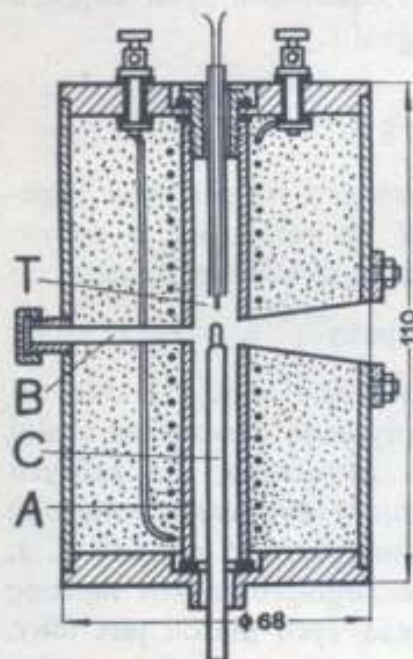
OPIS DOŚWIADCZEŃ.

Znany jest oddawna fakt, że dokładność pomiaru stałych sieci przestrzennej jest szczególnie wielka, jeżeli polegać na refleksach o dużym kącie odbłyску, a więc 2θ bliskich 180° . Różniczkując bowiem zasadnicze równanie Bragga $n\lambda = 2d \sin \theta$, otrzymujemy $\frac{\Delta d}{d} = -\operatorname{ctg} \theta \cdot \Delta \theta$, która to wartość dla dużych kątów θ bardzo znacznie maleje²⁾. Na tej zasadzie opracowano kilka cennych metod precyzyjnego oznaczenia stałej sieci przestrzennej z użyciem t. zw. promieni zwrotnych, dla których $2\theta > 120^\circ$. W zastosowaniu do filmu płaskiego należy wymienić tu metodę G. Sachsa i J. Weerts³⁾, dla filmu cylindrycznego metodę A. J. Bradleya i A. H. Jaya⁴⁾, oraz dla zdjęć zogniskowanych metodę H. Sainiego⁵⁾ i M. U. Cohena⁶⁾. Zaletą tych metod jest fakt, że pozwalają one na wyeliminowanie błędów systematycznych, wynikających np. z niedokładnej znajomości odległości: preparat — film, zmian długości filmu, dokonywujących się w procesie wywołania, oraz absorpcji promieni rentgenowskich w samym preparacie, a to przez ekstrapolację

znalezionych wartości d lub a do $\theta = 90^\circ$, dla którego $\text{ctg } \theta = 0$. Gdy zaś stosować dostatecznie wielkie odległości: film — preparat albo dostatecznie wielki promień kamery ogniskującej, wtedy nie jest konieczny dokładniejszy pomiar odległości prążków interferencyjnych, jak na $\pm 0,1 \text{ mm}$, co jest dalszą poważną zaletą w porównaniu do metod, wymagających pomiaru tej wielkości z trudno dającą się osiągać dokładnością $\pm 0,01 \text{ mm}^{7-9}$.

Dla uzyskania wysokiej dokładności w powyższych metodach konieczne jest stosowanie odpowiedniego promieniowania rentgenowskiego, które by w każdym przypadku dało refleksy bliskie $\theta = 90^\circ$. Warunek ten dla diamentu (układ regularny, grupa translacyjna T_c' , $a = 3,56 \text{ \AA}$), jak to wyliczenia wskazują, spełniany jest dostatecznie jedynie przez promieniowanie kobaltu K_β dla płaszczyzn (331) i (400) (ta druga konieczna jest dla ekstrapolacji). Dla grafitu (układ heksagonalny, grupa translacyjna T_h , $a = 2,42$, $c = 6,78 \text{ \AA}$), korzystnym okazało się użycie promieniowania niklu K_α dla oznaczenia stałej c z refleksu podstawy słupa (008), oraz chromu K_α dla oznaczenia stałej a z refleksów płaszczyzn (112) (110) oraz (104).

Z cytowanych metod precyzyjnych posługiwałem się metodą promieni zwrotnych na film płaski³⁾, jako stosunkowo najłatwiejszą do stosowania w wyższych temperaturach (diament), oraz metodą promieni zwrotnych na film cylindryczny w symetrycznej kamerze ogniskującej H. Seemanna⁹⁾*) (diament i grafit). W metodzie pierwszej (film płaski) posługiwałem się uniwersalną kamerą wg. E. Sautera¹⁰⁾, odpowiednio do tego celu przystosowaną. Źródłem promieni rentgenowskich była otwarta rura elektronowa Seemanna.



Rys. 1.

Wobec zamiaru dokonania zdjęć rentgenowskich diamentu w temperaturach, sięgających kilkuset stopni, zaszła konieczność konstrukcji odpowiedniego piecyka, utrzymującego preparat w stałej temperaturze. Zasada budowy tego urządzenia przedstawiona jest na rys. 1 i polega na umieszczeniu preparatu w rurce stalowej A, grzanej zwojami drutu oporowego. Rozszerzający się ku wyjściu stożek przepuszcza promienie odbite od $2\theta = 110^\circ$ wzwyż. Preparat umieszczony jest na rurce z nowego srebra C, obracanej mechanizmem zegarowym, i widoczny jest przez wylot B. Piecyk daje się przesunąć w pionie i w poziomie. Temperaturę mierzy się termoparą,

*) Kamera konstrukcji własnej, wykonana w warsztacie mech. Katedry Chemii Nieorg. P. Lw.

umieszczoną w przypadku próbki metalowej w jej wnętrzu, lub ułożoną swym spojeniem możliwie blisko preparatu. Zaletą tego piecyka jest prosta budowa, doskonałe ustalanie się temperatury (w granicach 2° w temperaturze do 500°), a także możliwość dowolnego regulowania odległości: film — preparat. Poza tym piecyk posiada dodatkowe urządzenia, umożliwiające utrzymanie dowolnej atmosfery gazowej.

W danym przypadku temperaturę przybliżoną preparatu i jej stałość wyznaczałem cechowaną termoparą miedź — konstantan, której spoinę umieszczałem w odległości 2 mm od preparatu. Sam preparat znajdował się w cienkościennej rurce Marka ($\varnothing = 0,5$ mm), przykitowanej do obracającej się osi. Dla dokładnego oznaczenia temperatury preparatu pył diamentowy został zmieszany w stosunku 5 : 1 z pyłem srebra chem. czystego. Rozszerzalność termiczna stałej sieci przestrzennej srebra wyznaczona została z dostateczną dokładnością przez E. A. Owena i E. L. Yatesa¹¹⁾ Na rentgenogramach uzyskiwałem więc w tym przypadku poza wspomnianymi liniami diamentu jeszcze dwa dalsze charakterystyczne dublety, pochodzące od płaszczyzn (024) i (334) srebra i promieniowania kobaltu K_α . Pozwoliło to na równoczesne dokładne ustalenie (również drogą ekstrapolacji) stałej sieci przestrzennej srebra, a ze znanych wartości jej współczynników rozszerzalności termicznej, na obliczenie dokładnej temperatury preparatu.

Pył srebra otrzymałem przez wytrącenie z lekko zakwaszonego roztworu chemicznie czystego $1n$ $AgNO_3$ przy pomocy blaszki miedzianej w temperaturze pokojowej. Mimo że zmieniałem warunki wytrącania (temperaturę i koncentrację) w szerokich granicach, nie otrzymałem w żadnym przypadku alotropowej odmiany srebra, której powstawanie w analogicznych warunkach opisuje M. G. Allard¹²⁾. Brak jakichkolwiek nowych refleksów i zupełna zgodność wartości stałych sieci przestrzennej wszystkich w ten sposób otrzymanych produktów z wartością stałej srebra fizycznie czystego ($a_{10} = 4,07758 \text{ \AA}$)¹³⁾ nie pozwoliła mi na potwierdzenie egzystencji tego rodzaju odmiany, natomiast była dowodem wysokiej czystości w ten sposób uzyskanego produktu, wolnego od domieszek miedzi w roztworze stałym.

Ponieważ refleksy, odpowiadające płaszczyznom (400) diamentu i promieniowaniu kobaltu K_β znajdują się na obwodzie stożka o kącie $2\theta = 130^\circ$, co wobec odległości: preparat — film rzędu 100 mm, przedłuża znacznie czasy ekspozycji, byłem zmuszony przy zdjęciach w wyższych temperaturach zrezygnować z ekstrapolacji stałych sieci diamentu. Błędy systematyczne mogłem jednak i w tym przypadku wyeliminować dzięki obecności linii srebra. Mianowicie z ekstrapolacji graficznej stałych sieci srebra na $\theta = 90^\circ$ uzyskiwałem ich dokładną wartość, która pozwalała mi nie tylko na dokładne obliczenie temperatury preparatu, ale również na obliczenie takiej odległości preparat — film, która korygowała systematyczne błędy stałej sieci diamentu. Odległość tę wyliczałem z refleksu (420) Ag.¹³⁾ Ekstrapolację na $\theta = 90^\circ$ skuteczniałem graficznie według wzoru:

$$\frac{\Delta a}{a} = K \operatorname{ctg} \theta \cdot \sin 4\theta^3).$$

Zdjęcia rentgenowskie w symetrycznej kamerze ogniskującej dokonywałem przy szerokości szczeliny 0,07 mm, a wyniki ekstrapolowałem w przypadku diamentu (układ regularny) graficznie na $\Phi = 0^\circ$ według

wzoru: $\frac{\Delta a}{a} = \Phi \operatorname{tg} \frac{\Phi}{2}$, w przypadku grafitu (układ heksagonalny) rachunkowo według wzoru:

$$a \cdot \Delta A + \gamma \Delta C + \delta D = \Delta \sin^2 \Theta$$

$$a = h^2 + k^2 + hk$$

$$A = \lambda^2/3a^2$$

$$\frac{\Phi}{2} = \frac{\pi}{2} - \Theta$$

$$\gamma = l^2$$

$$C = \lambda^2/4c^2$$

$$\delta = 5\Phi \sin \Phi$$

Obliczenie temperatury następowało według równania poniższego, w którym wartość stałej sieci przestrzennej srebra w temperaturze 0° wynosiła $a = 4,07600 \text{ \AA}^{11}$):

$$t^2 + \frac{18,89 \cdot 10^{-6}}{3,81 \cdot 10^{-9}} t = \frac{a_t - a_0}{a_0 \cdot 3,81 \cdot 10^{-9}}$$

Długości fal promieniowania rentgenowskiego przyjęte zostały jak następuje^{14, 15}):

$$\text{Co } K_{\alpha 1} = 1785,29 \text{ X}$$

$$\text{Ni } K_{\alpha 1} = 1654,50 \text{ X}$$

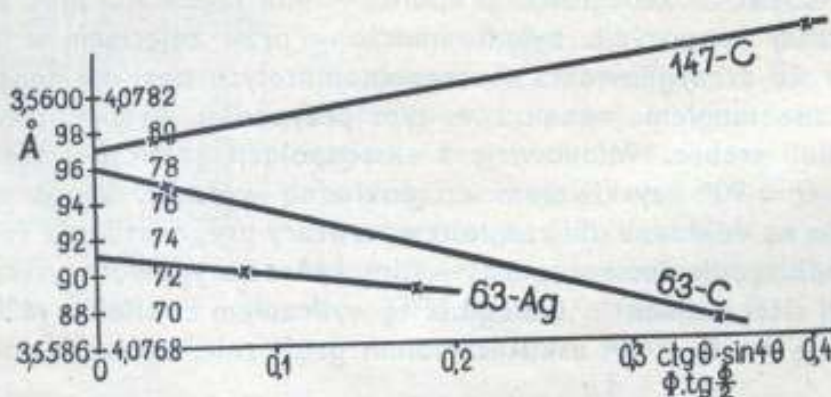
$$\text{Cr } K_{\alpha 1} = 2285,03 \text{ X}$$

$$K_{\beta} = 1617,44 \text{ X}$$

$$K_{\alpha 2} = 2288,91 \text{ X}$$

WYNIKI DOŚWIADCZEŃ.

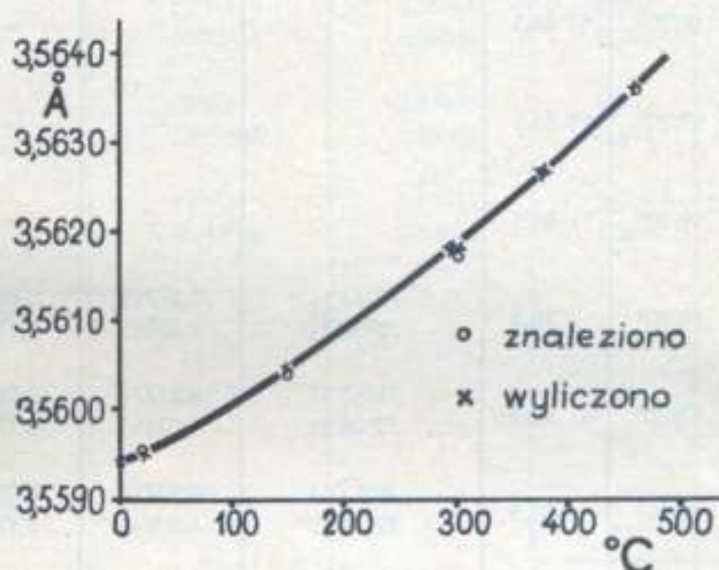
1. *Diament*. Wyniki pomiarów dla diamentu w pełnym zakresie temperatur zebrane są w tablicy 1. Na rysunku 2 podane są przykłady ekstrapolacji graficznej dla diamentu i srebra. Doświadczenie nr 1 wykonane zostało na płaskim filmie, nr 2—4 w kamerze ogniskującej (bez dodatku srebra), nr 5—12 również na filmie płaskim, bez ekstrapolacji dla diamentu, ale według sposobu wyżej podanego.



Rys. 2.

Daleko idąca zgodność otrzymanych przy pomocy tej uproszczonej metody (nr 5—7) wartości stałej sieci przestrzennej diamentu z wartościami, uzyskanymi pozostałymi metodami (nr 1 oraz 2—4), jest dostatecznym dowodem słuszności stosowania jej również w podwyższonych temperaturach.

Średnia arytmetyczna wartości, otrzymanych (nr 1—7) dla stałej sieci przestrzennej diamentu w temperaturze pokojowej (19/20°), wynosi $a = 3,5595$ Å, zaś jej średni błąd kwadratowy $\pm 0,0000$ Å, przy czym podkreślić należy, że wyniki te otrzymałem trzema różnymi metodami pomiarowymi.



Rys. 3.

Wyniki oznaczeń tychże wielkości w wyższych temperaturach przedstawione są graficznie na rys. 3. Wartości, podane jako obliczone, pochodzą z równania

$$a_t = 3,5593_9 (1 + 1,70 \cdot 10^{-6} t + 1,9 \cdot 10^{-9} t^2)$$

którego poszczególne współczynniki zostały obliczone metodą najmniejszych kwadratów z danych poszczególnych pomiarów.

Promień atomowy węgla diamentowego dla 20° oblicza się według wzoru $r = \frac{a}{8} \sqrt{3}$ i wynosi 0,77067 Å.

II. *Grafit*. Wyniki pomiarów stałych sieci przestrzennej grafitu (Ceylon) uzyskałem z rentgenogramów, otrzymanych przy pomocy promieniowania niklu K_α lub chromu K_α . W pierwszym bowiem przypadku z refleksu płaszczyzn (008) obliczyć można bezpośrednio i dokładnie wielkość stałej c ; w drugim przypadku z refleksu płaszczyzn (112), (110) i (104) wyznaczyć można wartości obu stałych a i c .

T a b l
Oznaczenie stałych sieci przestrzennej

Nr bież.	Nr filmu	Temp. przybl.	Odległość film-prep. przybl. mm	Θ Ag (420) (331) Co K_{α_1}	σ Ag z (420) (331) $\text{\AA}$	$\text{ctg} \Theta$ $\sin 4\Theta$	σ Ag ekstrapol. $\text{\AA}$
1	63	19/20°	97	78°16'9'' 72°37'24''	4,07719 4,07711	0,082 0,178	4,07726
2	135	19/20°	*) 86,5	—	—	—	—
3	147	19/20°	*) 86,5	—	—	—	—
4	148	19/20°	*) 86,5	—	—	—	—
5	141	19/20°	98,5	78°13'14'' 72°34'21''	4,07791 4,07815	0,082 0,178	4,07768
6	150	19/20°	98,5	78°13'57'' 72°36'29''	4,07772 4,07815	0,082 0,178	4,07735
7	154	19/20°	98,5	78°13'14'' 72°33'35''	4,07791 4,07844	0,082 0,178	4,07745
8	69	160°	100	77°31'9'' 72°5' 7''	4,08865 4,08920	0,093 0,189	4,08811
9	70	310°	100	76°47'52'' 71°37'56''	4,10012 4,09982	0,104 0,198	4,10034
10	144	310°	98,5	76°45'9'' 71°33'38''	4,10116 4,10148	0,105 0,199	4,10080
11	139	400°	98,5	76°18'48'' 71°14'15''	4,10860 4,10932	0,112 0,209	4,10777
12	138	480°	98,5	75°54'12'' 70°56'50''	4,11598 4,11645	0,118 0,212	4,11491

*) Kamera ogniskująca $2f = 86,5$ mm.

i c a 1.

diamentu w różnych temperaturach.

Temper. oblicz.	Odległość film - prep. wyliczona mm	Θ C (331) (400)	a C z (331) (400) Co K_{β} Å	Φ tg $\frac{\Phi}{2}$	a C ekstrapol. Å
—	96,92	82°1'53'' 65°21'56''	3,55950 3,55877	0,038 0,347 *)	3,55959
—	—	82°1'6'' 65°18'36''	3,55961 3,56036	0,032 0,398	3,55955
—	—	82°0'6'' 65°18'36''	3,55976 3,56036	0,032 0,398	3,55971
—	—	82°1'6'' 65°17'39''	3,55961 3,56084	0,032 0,398	3,55951
—	98,65	82°0'38'' —	— —	— —	3,55968
—	98,76	82°1'56'' —	— —	— —	3,55949
—	98,81	82°2'8'' —	— —	— —	3,55946
					śr. 3,55957
152°	100,35	81°55'40'' —	— —	— —	3,56041
298°	99,86	81°46'17'' —	— —	— —	3,56180
303°	98,72	81°46'53'' —	— —	— —	3,56171
379°	98,95	81°40'24'' —	— —	— —	3,56268
460°	98,95	81°33'59'' —	— —	— —	3,56367

*) $\text{ctg } \Theta \sin 4\Theta$

Wyniki kilku wstępnych pomiarów, mających na celu otrzymanie przybliżonych wartości (bez ekstrapolacji) stałych a i c , wykonanych przy pomocy symetrycznej kamery ogniskującej, przedstawiam w tablicy 2.

Tablica 2.

Temp. pokojowa 19/20°. Symetryczna kamera ogniskująca $2r = 86,7$ mm.
(przeszlifowana).

Nr. filmu	Prom.	(hkl)	$\sin^2 \Theta$	$\sin^2 \Theta$ śr.	
159	Ni $K_{\alpha 1}$	(008)	0,97690	0,97696	$c = \frac{\lambda^2}{4} \cdot \frac{64}{\sin^2 \Theta_{\text{śr}}}$ $c = 6,6956 \text{ \AA}$
160	"	"	0,97702		
166	Cr $K_{\alpha 1}$	(110)	0,86520	0,86550	$a = \frac{\lambda^2}{4} \cdot \frac{4}{3} \cdot \frac{3}{\sin^2 \Theta_{\text{śr}}}$ $a = 2,4563 \text{ \AA}$
167	"	"	0,86580		

W ten sposób uzyskane wartości stałych c i a mogły posłużyć jako wartości podstawowe do przeprowadzenia ekstrapolacji rachunkowej według metody „najmniejszych kwadratów” M. U. Cohena⁶⁾). Obliczenia te oparłem na danych, uzyskanych z filmu nr 167, przy czym korzystałem również z refleksów, pochodzących z promieniowania Cr $K_{\alpha 2}$, przeliczając je na Cr $K_{\alpha 1}$.

Tablica 3.

Temp. pokojowa 19/20°. Symetryczna kamera ogniskująca. $2r = 86,7$ mm.
 $a_0 = 2,456 \text{ \AA}$ $A_0 = 0,288540$ promieniowanie Cr K_{α}
 $c_0 = 6,695 \text{ \AA}$ $C_0 = 0,0291221$

hkl	prom.	a	γ	δ	$\sin^2 \Theta$ znal.	$\sin^2 \Theta$ przyj.	$\Delta \cdot 10^5$
112	α_1	3	4	0,4	0,98215	0,98211	+ 4
112	α_2	3	4	0,4	0,98210	0,98211	- 1
110	α_1	3	0	2,5	0,86580	0,86562	+18
110	α_2	3	0	2,6	0,86575	0,86562	+13
104	α_1	1	16	4,6	0,75492	0,75449	+43

Dane powyższe prowadzą do ustalenia trzech równań:

$$37 \Delta A + 40 \Delta C + 22,3 \Delta D = 145$$

$$40 \Delta A + 65,536 \Delta C + 76,8 \Delta D = 700$$

$$22,3 \Delta A + 76,8 \Delta C + 34,49 \Delta D = 277,8$$

$$\Delta A = -1,52 \cdot 10^{-5}$$

$$\Delta C = +0,03 \cdot 10^{-5}$$

$$\Delta D = 8,96 \cdot 10^{-6}$$

$$A_{\text{kor.}} = 0,288525$$

$$C_{\text{kor.}} = 0,0291224$$

$$a_{kor.} = 2,4561 \text{ \AA}$$

$$c_{kor.} = 6,6950 \text{ \AA}$$

$$c/a = 2,7262$$

Promień atomowy węgla grafitowego z danych powyższych oblicza się według wzoru $r = \frac{a}{6} \cdot \sqrt{3}$ i wynosi 0,70901 Å.

DYSKUSJA.

Stała sieci przestrzennej diamentu wyznaczona była ostatnio przez W. E h r e n b e r g a¹⁶⁾ w pomiarach spektrometrycznych, które po przeliczeniu długości fali stosowanego promieniowania molibdenowego na wartość obecnie obowiązującą ($Mo K_{\alpha 1} = 0,70783 \text{ \AA}$), dają wynik: $a = 3,5606 \pm 0,001 \text{ \AA}$. Dokładność jest więc znacznie mniejsza od osiągniętej w moich badaniach, co staje się zrozumiałe, jeżeli wziąć pod uwagę, że kąt odbłyску w pomiarach powyższego autora wynosił co najwyżej 58° , a dokładność pomiaru $30-60''$.

Współczynnik rozszerzalności termicznej diamentu wyznaczony był jedynie przez F i z e a u w r. 1868 i to w wąskim interwale temperatur $0-40^\circ$ $\alpha = 1,18 \cdot 10^{-6}$, oraz $0-50^\circ$ $\alpha = 1,32 \cdot 10^{-6}$ ¹⁷⁾.

Jak już wspomniałem, diament, jako substancja wzorcowa np. dla dokładnego wyznaczenia odległości: film—preparat, używany jest w precyzyjnych pomiarach stałych sieci przestrzennej, które z wielorakich względów (roztwory stałe, naprężenia wewnętrzne itp.) odgrywają nieraz bardzo doniosłą rolę. Po wyznaczeniu wartości jego stałej sieci przestrzennej w szerszym zakresie temperatur nie stoi obecnie nic na przeszkodzie użycia go w tym celu i w wyższych temperaturach, gdzie szczególnie ze względu na swą bierność chemiczną posiada poważną zaletę w porównaniu z innymi wzorcami, jak np. Au lub NaCl.

Wartości stałych sieci przestrzennej drugiej alotropowej odmiany węgla, to jest grafitu, podawano przez różnych autorów¹⁸⁾ w granicach $a = 2,46-2,48 \text{ \AA}$ oraz $c = 6,70-6,79 \text{ \AA}$. Już w toku wykonywania niniejszej pracy H o f f m a n n podał wyniki swych pomiarów dla grafitu cejlońskiego $a = 2,455 \pm 0,002 \text{ \AA}$ oraz $c = 6,69 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ¹⁹⁾. Dokładność wyników, otrzymanych w niniejszych badaniach, przewyższa znacznie również dokładność, uzyskaną przez H o f f m a n n a, albowiem błędy pomiarowe dzięki użyciu stosownego promieniowania wynosić mogą w moich badaniach maksymalnie kilka dziesięciotysięcznych Å.

Praca powyższa wykonana została przy pomocy aparatury rentgenowskiej, zakupionej z zasiłku Funduszu Kultury Narodowej. Za to umożliwienie mi pracy wyrażam na tym miejscu Zarządowi Funduszu gorące podziękowania.