

В. А. КОВАРСКИЙ, Р. Г. ЛЕПИЛИНА, Н. А. СМЕРНОВА,
З. Г. ФРАТКИН

РЕНТГЕНОГРАММА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ МОДИФИКАЦИИ БЕЛОГО (ЖЕЛТОГО) ФОСФОРА

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 28 V 1970)

В современной справочной литературе отсутствуют данные о межплоскостных расстояниях белого (желтого) фосфора (¹). Имеющиеся сведения о структуре и параметрах решетки его высокотемпературной модификации (α -форма) основаны на лауэграмме монокристаллов, снятой при температуре -35° (^{2,3}). Предпринятые ранее попытки получить дебаеграмму белого фосфора оказались неудачными. Некоторые авторы объясняют это высокой степенью теплового движения атомов в его кристаллической решетке при комнатной температуре (⁴). По мнению других, причиной было превращение белого фосфора в красный под действием рентгеновского излучения в обычных условиях в течение длительного времени, требовавшегося для фотографической регистрации дифракционной картины (^{5,6}). Последнее наблюдалось и в наших опытах. Опубликованная дебаеграмма α -формы белого фосфора, полученная при температуре -35° (^{4,7}), не была подтверждена данными работ (^{2,3}).

Нами была разработана методика получения рентгенограмм белого фосфора при комнатной температуре и получена дифракционная картина высокотемпературной модификации при съемке на дифрактометре УРС-50 ПМ с ионизационной регистрацией. Этот метод позволил резко снизить продолжительность и интенсивность воздействия рентгеновских лучей на исследуемый образец и тем самым предотвратить превращение белого фосфора в красный. Образцы для съемки готовили следующим образом. В бюкс с дистиллированной водой помещали кювету из оргстекла с диаметром гнезда 8 мм и глубиной ≤ 1 мм. В гнездо кюветы вносили кусочек белого фосфора. Воду в бюксе постепенно заменяли горячей водой с температурой $60-70^\circ$. Фосфор плавился и заполнял гнездо кюветы. Для создания плоской рабочей поверхности образца кювету плотно закрывали стеклянной пластинкой и горячую воду в бюксе заменяли холодной. После затвердевания фосфора кювету извлекали из бюкса, снимали стеклянную пластинку и поверхность образца быстро покрывали несколькими каплями очень жидкого цапон-лака. Пленка последнего предотвращала воспламенение белого фосфора.

Была проведена съемка ряда проб белого фосфора, полученного электро-термическим способом на отечественных заводах. Результаты показали, что

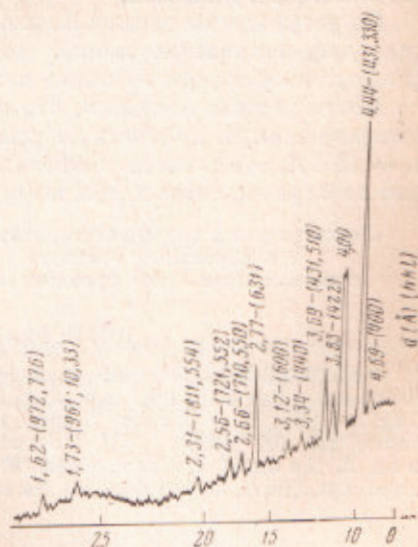


Рис. 1. Рентгенограмма белого фосфора (излучение Cu K_α с никелевым фильтром, 33 кв, 12 ма, скорость 2 град/мин)

Дифракционные линии α -формы желтого фосфора

$d, \text{\AA}$	l	hkl	$d, \text{\AA}$	l	hkl	$d, \text{\AA}$	l	hkl
4,69	8	400	3,13	6	600	2,31	7	811, 554
4,44	100	411, 330	2,88	8	622	2,02	8	664
4,00	55	332	2,77	33	631	1,92	3	770, 941
3,83	15	422	2,66	6	740, 550	1,73	6	961, 10,33
3,69	20	431, 510	2,56	11	721, 552	1,62	6	972, 776
3,34	6	440	2,40	8	732, 651			

основные достаточно интенсивные дифракционные линии присутствуют и совпадают у всех образцов.

На рис. 1 представлена дифрактограмма одного из исследованных образцов белого фосфора, полученная при комнатной температуре. Эти данные опровергают упомянутое выше положение (*), что в кристаллической решетке белого фосфора при комнатной температуре степень тепловых колебаний настолько высока, что делает невозможным получение рентгенограммы в обычных условиях.

По результатам съемки большого количества проб была составлена таблица дифракционных линий высокотемпературной модификации белого фосфора и приведено индентирование линий (табл. 1).

Наши данные показали, что α -форма белого фосфора имеет объемно-центрированную кубическую решетку с параметром элементарной ячейки $a_0 = 18,8 \text{ \AA}$, что совпадает с величиной параметра, вычисленного на основании лауэграмм, снятых при температуре ниже -30° (*, ?).

Ленинградский научно-исследовательский
и проектный институт
основной химической промышленности

Поступило
21 V 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- * ASTM Diffraction Data Card File, 1967. ² T. Sucawara, J. Sakamoto, E. Handa, Sci. Rep. Res. Inst., Tohoku Univ., Ser. A, 1, № 1, 29 (1949). ³ D. E. C. Corbridge, E. G. Lowe, Nature, 170, 629 (1952). ⁴ G. Natta, L. Passerini, Nature, 125, 707 (1930). ⁵ H. Young, Cbl. Min. u. Geol., 107 (1926). ⁶ C. D. Thomas, S. Newell, J. Chem. Phys., 6, 659 (1938). ⁷ G. Nat. L. Passerini, Affi accad. naz. Lincei. Mem. Classe sci. fis. mat. e nat., 24, 464 (1936).