

PAR SVINA FLUORĪDA  
KRISTALLISKĀM MODIFIKĀCIJĀM

Jānis S a u k a

Rīgā, 1947. gadā.

S a t u r a r ā d ī t ā j s .

	Lpp.
Ievads . . . . .	1.
Svina fluorida kristallu iegūšana . . . . .	8.
Kubiskā svina fluorida modifikācija . . . . .	14.
Rombiskā svina fluorida modifikācija . . . . .	25.
Kristallografiska izmeklēšana . . . . .	25.
Rentgenografiska izmeklēšana . . . . .	40.
Svina fluorida un svina nitrāta jauktie kristalli	57.
Svina fluorida modifikāciju pārvēršanās temperā- tūra un atsevišķo modifikāciju iznākumi kristal- lu iegūšanas mēģinājumos . . . . .	76.
Kopsevilkums . . . . .	82.

## I e v a d s .

Pirmās ziņas par svina fluorīdu publicējis Šēle (Scheele)<sup>1)</sup> 1771.gadā. Viņš to pagatavojis, iedarbojoties uz svina oksīdu ar fluorūdeņražskābi. Vēlāk svina fluorīda iegūšanu atkārtojis citi ķيمي, lietojot pie tam visdažādākos paņēmienus. Tā, piemēram, Ge-Lissaks (Gay-Lussac) un Tenārs (Thénard)<sup>2)</sup> ieguvuši svina fluorīdu, tieši iedarbojoties ar karstu fluorūdeņražskābi uz metālisku svina. Berceļijs (Berzelius)<sup>3)</sup> pagatavojis svina fluorīdu, apstrādājot ar fluorūdeņražskābes pārākumu svina hidroksīdu vai svina karbonātu un pēc tam iegūto produktu iskarsējot. Viņš arī noteicis dažas svina fluorīda īpašības: piemēram, ka tas kūst nesadaloties 855<sup>o</sup> temperatūrā, pēc kam atdzisdamas sastingst par dzeltenu masu.

Ruffs (Ruff) un Geisels (Geisel)<sup>4)</sup> pagatavoja svina fluorīdu, laisdami elektrības strāvu caur U-veida svina cauruli, kas bijusi piepildīta ar amonija fluorīda šķīdumu. Svina fluorīdu šai gadījumā viņi ieguvuši bīdās putras veidā.

Frēni (Frémy)<sup>5)</sup> 1856.gadā svina fluorīdu ieguvis un apraktījis kā kristallisku pulveri.

Bes minētajām ziņām, kuras attiecas uz savienojuma pagatavošanu, kā arī dažām tā fizikālām īpašībām, vēlākajos darbos

1) C.W. Scheele, Svenska Akad. Handl., 33. 120, 1771.

2) J.L. Gay-Lussac u. L.J. Thénard, Mém.Soc.Arcueil, 2.317, 1809.

3) J.J. Berzelius, Pogg. Ann. 1.34, 1824.

4) O. Ruff u. L. Geisel, Ber. 36, 2677. 1903.

5) E. Frémy, Ann. Chim. Phys. (3), 47.37. 1856.

par svina fluorīdu nekas jauns nav nācis klāt. Līdz 1923. gadam par svina fluorīdu nav nekādu kristallografisku datu.

Pirmos kristallografiskos datus ir devis amerikānis **D e n d o n s** (Dundon)<sup>1)</sup> 1923.gadā savā darbē par svina fluorīda vietas enerģiju. Viņš noteicis, ka svina fluorīds pieder pie rombiskās kristallu sistēmas.

1924.gadā publicēti pirmie rentgenografiskie pētījumi, kurus izdarījis norvēģis **K o l d e r u p s** (Kolderup)<sup>2)</sup>. Saviem mēģinājumiem svina fluorīdu viņš pagatavojis no svina karbonāta vai acetāta, apstrādādams tos ar fluorūdeņradzskābi. Iegūtais preparāts bijis sīkkristallisks pulveris. Pēc sīko kristallīgu optiskām īpašībām Kolderups nācis pie secinājuma, ka tie ir heksagonāli. Viņš konstatējis arī, ka, karsējot apmēram 400° temperatūrā, kristallīni zaudē savu ārējo izveidojumu un iegūst oktaedrisku skalduību. Rentgenografiski ar **Debye** (Debye) uspēmumiem viņš pāršādījis, ka pārvērtušies kristallīni pieder pie kubiskās sistēmas. Savā darbē Kolderups šai kubiskai modifikācijai ir noteicis reģa konstanti, īpatnējo svaru un aprēķinājis molekulu skaitu elementārūnā. No rentgenografiskiem datiem viņš sprieš, ka pēc uzbūves svina fluorīds ir līdzīgs kalcijs fluorīdam. Par strasto, it kā heksagonālo, modifikāciju Kolderups izsakās, ka tā varētu būt arī svina fluorīda hidrāts. Šai darbē pirmo reizi pierādīts, ka svina fluorīds varētu eksistēt divās modifikācijās.

Kā redzams, tad Dundons un Kolderups darbos ir zināms pretruns. Pirmais no viņiem noteica, ka svina fluorīds pie-

---

1) M.L. Dundon, Journ.Amer.Chem.Soc. 45, 2658. 1923.

2) N.H. Kolderup, Bergens Museums Aarbok 1924/25, Nat.R.

Nr.2 (Oslo). Z.f.Krist., Strukturbericht I, 190.

der pie rombiskās sistēmas, bet otrs, ka pie kubiskās un varbūt arī vēl pie heksagonālās. No Kolderups publicētā darba nevar noteikt, vai viņš nav zinājis par jau agrāk noteikto rombisko kristallu sistēmu, vai arī nav varējis to konstatēt.

Apmēram desmit gadus vēlāk K e t e l ā r s (Ketelaar)<sup>1)</sup> nosēka rentgenogrefiski, ka svina fluorīds eksistē divās modifikācijās: kubiskā un rombiskā un ka tas ir izomorfs svina hlōrīdam un brōmīdam. Tāpat viņš arī nosēka, ka augstākās temperētūrās ir stabila kubiskā, bet zemākās mazāk simmetriskā rombiskā modifikācija. Viņš konstatē, ka, pagatavojot svina fluorīdu slapjā veidā, t.i. nogulsnējot, rodas vienmēr rombiskā modifikācija. Savā darbā Ketelārs ir noteicis arī rombiskās modifikācijas reāģa konstantes, aprēķinājis molekulu skaitu elementāršūnā un, salīdzinādams interferenču intensitātes ar svina brōmīda interferencēm, atzinis, ka pēc uzbūves svina fluorīds ir līdzīgs svina brōmīdam. Ketelārs tēstā ir pirmais, kas droši konstatē svina fluorīda dimorfismu.

Vienā laikā ar Ketelāru darbu par svina fluorīda dimorfismu publicē arī Š ū m a n i s (Schumann)<sup>2)</sup>. Tani viņš nosēka no jauna dažus modifikāciju fizikālos lielumus, kā arī apskata vienas modifikācijas pāreju otrā. Svina fluorīdu saviem mēģinājumiem Šūmanis pagatavojis, ietvaicēdams uz ūdens vannas svina hidroksīdu ar fluorūdepraēskābi un iegūto atlikumu šāvēdams eksikstori virs kalija hidroksīda. Vienu

1) J.A.A. Ketelaar, Z.f.Krist. 8(1933) 62-64.

2) H. Schumann, C.f.Min. etc. Jahrg. 1933. Abt. A Nr.4.

daļu šā preparāta viņš pārvērtis kubiskā modifikācijā, karsēdams to  $500^{\circ}$  temperatūrā. Šai modifikācijai viņš noteicis pēc Debeja metodes no jauna režģa konstanti un tālāk abām modifikācijām īpatnējo svaru. Šūmanis pārbaudījis arī Kolderupa noteikto kubiskās modifikācijas struktūru. Pretēji Ketelēram Šūmanis nav izdevies izindicēt rombiskās modifikācijas Debeja uzņēmumu un noteikt režģa konstantes. Tāpēc viņš mēģinājis iegūt rombisko svina fluorida modifikāciju lielāku kristallu veidā. Šim nolūkam pagatavoto svina fluorida pulveri viņš aplējis ar fluorūdeņradža pārsākumu, apsedzis un ļāvis stāvēt trīs nedēļas. Šai laikā pulveris kļuvis stipri rupjāks un šķidrums virsū peldējuši stabila veida kristallīni garumā līdz vienam milimetram. Kā vēlāk tomēr izrādījies, tie nebijuši nekas cits kā sīku kristallīnu agregāti. Atsevišķie kristallīni, kā atzīmē pats Šūmanis, bijuši tik mazi, ka pagatavot vienkristalla uzņēmumus nebija iespējams. Tā Šūmanis savā darbē ar rezultātiem nav tālāk ticis par abiem iepriekšējiem autoriem Ketelēru un Kolderupu, drīzāk pat otrādi. Viņa no jauna noteiktā režģa konstante kubiskai modifikācijai ir neprecīzāka par to, ko pašā sākumā noteicis Kolderups. Jauns Šūmana darbs ir viņa novērojums, ka beržot kubiskā modifikācija pāriet atpakaļ rombiskajā.

Salīdzinot visus minētos darbus par svina fluorīdu, uzmanību saista zināma nesaskaidsība modifikāciju eksistencē (piemēram Kolderupa darbs). Par jau zināmām modifikācijām dati ir nepilnīgi. Sevišķi tas sakāms par rombisko modifikāciju. Vienkristalla uzņēmuma pagatavošanas neiespējamības dēļ arī jau iegūtie dati jāaplūko stipri kritiski. Kā si-

nāms, pulvera uzpūsumi vielām ar zemāku simetriju par kubisko un heksagonālo reti kād noved pie noteiktiem rezultātiem. Ievērojot visu teikto, šā darba nolūks ir aizpildīt iepriekšējo autoru darbos esošos robus, panākot pilnīgu skaidrību par iespējamām svina fluorīda modifikācijām un to īpašībām.

Visiem iepriekšējiem autoriem grūtības, kā redzams, bijušas tādēļ, ka nav izdevies iegūt lieliskus atsevišķu modifikāciju kristallus. To savos darbos, piemēram, atzinē Keteļērs un Šūmanis. Tāpēc darba panākumi bija gaidāmi tikai tad, ja izdotos tādus pagatavot. Ievērojot to, šai darbā vēlība tika pievērsta svina fluorīda kristallu pagatavošanai.

Lai saprastu lielāku svina fluorīda kristallu iegūšanas neizdošanās iemeslus iepriekšējās darbos, pietiek atsmēt pēdējās šķīdību. Vienā litrā tīrā ūdenī, pēc literatūras datiem, šķīst apmēram 0,64 g svina fluorīda, t.i. apmēram desmit reizes vairāk nekā svina sulfāta. Tomēr, salīdzinot ar svina sulfātu, arī šī lielākā šķīdība izrādās par mazu, lai parastā veidā iegūtu šo vielu lielākos kristallos. Pieļaujot kādam svina sāls šķīdumam, piemēram, amonija fluorīda šķīdumam, iegūst tikai baltu pulveri. Pagatavojot svina fluorīdu no svina karbonāta vai hidroksīda un fluorūdeņradzskābes, rezultātā dabū arī tikai baltu, pēc ārējās izskata nekristalisku pulveri.

Ar temperatūras paaugstināšanu šķīdība arī daudz nepalielinās, tāpēc arī šai virzienā nekādas sekmes nevar gūt. Svina fluorīda pulveri vārot ūdenī un pēc tam šķīdumam ļaujot lēni atdzist, uz trauka sienāšanās gan radās kristallīgi, un ko norādīja to spoguļošana gaismas staros, bet, apskatot tos zem mikroskopa, tie izrādījās tik niecīgi, ka nebija ie-

spējams pat apmēram noteikt to formu. No šiem mēģinājumiem ir skaidrs, ka, lietojot parastos paņēmienus kristallu audzēšanā, t.i., atdzesējot piesātinātus šķīdumus, vai arī ļaujot tiem istvaikot, nav iespējams iegūt kristallus, kas pēc saviem izmēriem būtu noderīgi kristallografiskiem un rentgenografiskiem mērķiem. Arī tas visvienkāršākais ceļš - kristallu iegūšana jau gatavā veidā no minerālu pasaules - te nav iespējams, jo, cik liels šim ir zināms, tad svina fluorīda dabā nav sastopams.

Minētie apstākļi arī noskaidro, kādēļ tik ilgā laika sprīdī par svina fluorīdu literatūrā nebija nekādu noteiktu kristallografisku datu. Rodas jautājums, vai nebūtu kādi citi paņēmieni lielāku kristallu iegūšanā? Viens no tiem, kuru jau izmēģināja arī Šūmanis, būtu strast tādus šķīdinātājus, kurā svina fluorīda šķīdība būtu lielāka nekā ūdenī. Kā no Šūmana mēģinājuma ar fluorūdeņražskābi redzams, tad pēdējā būtu zināmā mērā izdevīgāka, tomēr nekādus lielākus panākumus arī tā nedevis. Mēģinājumi strast kādu citu, labāku šķīdinātāju nedevis rezultātus. Savienojumus, kas šķīdinātu svina fluorīdu, varētu strast, bet parasti visi tie reizē ar to maina arī tā sastāvu.

Cits ceļš, kas jau sākumā solīja zināmus panākumus, bija iegūt svina fluorīdu tādā, lai pakāpeniski radusies viela paspētu izdalīties uz samērā neliela skaita kristalizācijas centru.

Iemesls, kāpēc grūti šķīstošiem savienojumiem nerodas lieli kristalli, ir tas, ka reakcijā cietas vielas zināmā laikā rodas vairāk, nekā tās tādā pašā laikā spēj uz jau esošiem kristalizācijas centriem izdalīties. Tāpēc iz-



veidojas arvien jauni un jauni kristalizācijas centri, ap kuriem veidojas atkal jauni sīki kristalliņi. Tātad cietas vielas rašanās būtu jāregulē tā, lai tās neizdalītos vairāk, nekā tā spēj izkristalizēties uz jau esošiem kristalizācijas centriem.

Mēģinot iegūt kristallus šādā veidā, jāizvēlas tāda vielas iegūšanas paņēmiens, kur savienojums rastos, pirmkārt, nepārtraukti un, otrkārt, lai radušās vielas daudzumu laika sprīdī varētu regulēt. Tādam nolūkam piemērotākā svina fluorīda pagatavošana ir svina iōna nogulsnešana ar fluora iōnu. Te var viegli realizēt abus iepriekš minētos nosacījumus. Ļaujot svina un fluora iōniem satīties difūzijas ceļā no šķīrtiem šķīdumiem, būs nodrošināta nepārtraukta vielas rašanās; tālāk, mainot šo šķīdumu koncentrāciju, viegli varēs regulēt izdalījušās vielas daudzumu laika sprīdī.

Eksperimenta realizācijai šai konkrētā gadījumā bija jau zināmas priekšrocības. Svina fluorīda šķīdība tomēr ir tik liela, ka varēja cerēt izdarīt kristallu audzēšanas mēģinājumus difūzijas ceļā bez agara vai želatīna šķīdumiem. Dažādi satricinājumi, kas citos gadījumos varētu ietekmēt pārāk sīku kristallu rašanos, šai gadījumā nevarēja ietekmēt. Strādāšanai bez agara vai želatīna geliem ir priekšrocība, ka šķīdumā nav nekādu citu blaku vielu, kuras varētu ietekmēt kristallu formu vai arī to sastāvu.

Ka aprakstītais ceļš varētu dot rezultātus, apstiprināja mēģinājums zem mikroskopa. Uzliekot uz priekšmetstiklīna pilienu svina nitrāta šķīduma un tad to savienojot ar ūdens pilienu starpniecību ar otru pilienu, kurā bija amonija fluorīds, pēc neilga laika savienojuma vidū varēja no-

vērot ātri augošus kristallipus. Ņemot mazākas vielu koncentrācijas, kristallu izmērus viegli varēja palielināt. Šis mēģinājums apstiprināja visu teiktā pareizumu, to vajadzēja tikai reālizēt lielākā mērogā.

S v i n a f l u o r i d a k r i s t a l l u  
i e g ū š a n a.

Iekārta svina fluorīda kristallu iegūšanai bija ļoti vienkārša: divas vienas otrā ieliktas vārāmglāzes, kurās ievietotas attiecīgās vielas, pēc kam abi trauki uspildīti ar ūdeni. Vienīgā prasība te bija, lai abas vielas jau pašā sākumā nesajauktos un nedotu nogulsnes. Daļa mēģinājumu tika izdarīta arī tā, ka mazākās vārāmglāzes vietā ņemta kolbiņa, vai arī viena vārāmglāze pārdalīta divās daļās ar starpsienu. Kā izrādījās, tad visas šīs kombinācijas tomēr nekādas lielākas priekšrocības nedeva. Lai, strādājot ar fluora savienojumiem, izvairītos no stikla sašūšanas un ar to saistīto svešu vielu iekļūšanu šķīdumā, trauki tika pārklāti ar parafīnu - šrējās lielākās vārāmglāze tikai no iekšpuses, bet iekšējās no visām pusēm. Lielākās vārāmglāzes tilpums bija apmēram no 600 līdz 2000 cm<sup>3</sup>, iekšējās attiecīgi mazāks - no 100 līdz 600 cm<sup>3</sup>. Te sevišķi noderīgas bija šauras un augstas vārāmglāzes.

Kā sākuma vielas savienojuma pagatavošanai lietots Merke (Merck) svina nitrāts ar apzīmējumu „rein” un Kēlbau-  
ma (Kahlbaum) amonija fluorīds ar apzīmējumu „pro analysi”.  
Vispirms pagatavoti šo vielu ekvivalenti šķīdumi. Tālāk

vienādi šo šķīdumu daudzumi ar pipeti ielaisti līdz pusei ar ūdeni piepildītās un viena otrā ieliktais vārāmglāzēs. Šķīdumi no pipetes izlaisti tā, lai tie satecētu trauka pašā apakšē. Svina nitrāta šķīdumu parasti iepipetēja iekšējā vārāmglāzē un amonija fluorida ārējā, jo, ja to darīja otrādi, tad svina nitrāta lielā īpatnējā svara dēļ iekšējā vārāmglāzē pirms galīgās uzpildīšanas ar ūdeni peldēja un gāzās uz sāniem. Šķīdumu iepipetēšanu izdarīja tā, ka piepildītas pipetes galu pirms iegremdēšanas ūdenī vispirms aizspieda ar plastisko gumiju un noskaloja. Pēc iegremdēšanas traukā to viegli varēja atkal ar spieķiša palīdzību nopemt nost un pēc šķīduma izlaišanas uzspiest virsū. Tas bija vajadzīgs, lai augšējā ūdens kārtē neiejauktu sāls šķīdumus, kas, trauku uzpildot, jau pašā sākumā dotu nogulenes. Pēc šķīdumu iepipetēšanas abas vārāmglāzes uzmanīgi uzpildīja ar ūdeni, līdz tas seplūda un pēc tam vēl 4-6 cm virsū. Tā rīkojoties, pēc uzpildīšanas ūdens vārāmglāzēs palika tāds pats dziļrs kā sākumā. Gadījumos, kad pēc ūdens seplūšanas virs iekšējās vārāmglāzes tūlīt parādījās balts saduļķojums, mēģinājumu nācās atjaunot no sākuma. Pēc uzpildīšanas ar ūdeni vārāmglāzi pārklāja ar pulksteņstiklu, lai, ilgāku laiku stāvēt, ūdens neizgarotu, un novietoja no satricinājumiem pasargātā vietā.

Kristallu audzēšanai lietoto vielu daudzumi bija dažādi. Aprēķinot tos uz visu trauka tilpumu (uzpildītā ūdens), šķīdumi isnēktu no 0,5 n līdz apmēram 0,06 n. Labākie rezultāti iegūti ar vielas daudzumiem, kas atbilst 0,25 n šķīdumiem. Šādas koncentrācijas šķīdumi deva rentgenografiskiem mērķiem piemērots lielums kristallus, kā arī samērā īsā laikā

isreaģēja. Kā vēlāk būs vēl atzīmēts, tad, mainot šķīdumu koncentrāciju, mainījās arī dažādo kristallu sugu sastāvs iegūtajos preparātos. 0,25 n šķīdumu gadījumos, lietojot viena litra vārstāglāzi, traukos iepipetējamie vielu daudzumi gramos bija šādi: iekšējā traukā 41,40 g svins nitrāts  $Pb(NO_3)_2$ , ārējā vārstāglāzē 9,25 g amonija fluorida  $NH_4F$ .

Lietojot šādus vielu daudzumus, apmēram pēc 3-4 dienām uz iekšējās vārstāglāzes malas parādījās pirmie mikroskopiskie kristalliņi. Kristallīnu klāstieni varēja gan noteikt tikai no to spīdēšanas gaismas staros. Lielāki kristalli izveidojās apmēram pēc pāris nedēļām, kad varēja jau ar neapbruņotu aci izšķirt to formu. Fluora ions, kā kustīgāks, noiedams lielāku ceļa gabalu, satikās ar pretim daudz lēnāk difundējošo svina ionu iekšējā traukā, uz kura augšējās malas tad parasti arī izauga kristalliņi. Lielākie dendritveida sasūgumi zem sava svara parasti nolūsa un nosēdās uz trauka dibena. Apmēram 2-3 mēnešu laikā šķīdumi bija izreaģējuši un kristallu augšana apstājusies. Mēģinājumi lielākos traukos (apmēram 2 l) un ar mazākiem vielu daudzumiem vilkās ilgāk - līdz 6 mēnešiem. Tā kā parasti reakcijas beigās bija grūti noteikt, tad trauku atstāju stāvēt ilgāku laiku.

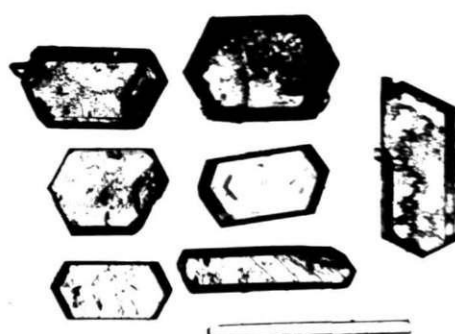
Pēc kristallu augšanas izbeigšanās iekšējo vārstāglāzi izcēla laukā, izlēja ūdeni un pieķērušos kristallīnus norauša ar spieķīti. Kristallus nomazgāja, dekantējot ar ūdeni, nosūca uz Nuče piltuves un ļāva gaisā izžūt. Tā iegūtais preparāts bija izveidojies no ļoti dažādiem pēc veida un lieluma, spīdošiem kristallīniem un visdažādākiem to sasūgumiem. Šie sasūgumi bieži bija dažu centimetru garumā. Rūpīgi analizējot zem mikroskopa vienā mēģinājumā iegūtu kristallu preparātu, varēja konstatēt, ka tajā ir trīs pilnīgi dažādas kris-

tallu sugas. Tās atšķiras savā starpā kā pēc formas, tā arī ar citām īpašībām. Sākumā tas radīja zināmu pārsteigumu, jo, spriežot pēc iepriekšējiem darbiem, šādā veidā vajadzēja rasties tikai rombiskā svina fluorīda kristalliem.

Preparāta lielākā daļa bija izveidojusies no visdažādākiem saaugumiem vai arī nepilnīgi izveidotām, sakropļotām kristallu formām. Tomēr visiem šiem kristalliem bija kaut kas kopējs: tie bija masīvi, pilnīgi dzidri, ar ļoti lielu spožumu un trauslumu. Pēc šīm īpašībām tos viegli varēja vienmēr atšķirt no pārējiem. No šīs sugas kristalliem raksturīgākā, pareizi izveidotā pamatforma bija iegarenas plāksnītes ar nošķeltiem stūriem. Kristalliem vairāk augot ga-



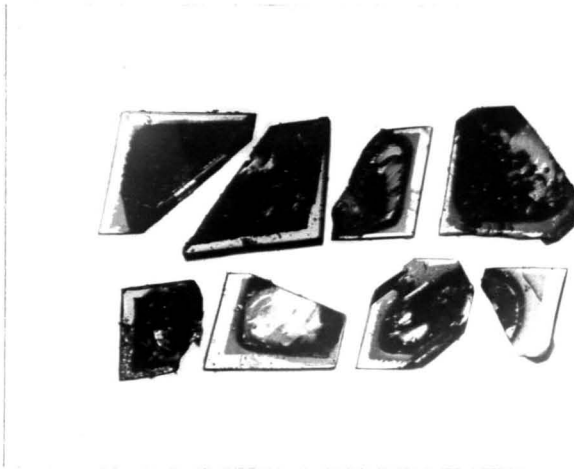
1.zīm. PbF<sub>2</sub> rombiskās  
modifikācijas kristalli.  
150 x .



2.zīm. PbF<sub>2</sub> rombiskās  
modifikācijas kristalli.  
50 x .

renā virzienā, plāksnītes bieži pieņēma stienīšu veidu. Bez šīm garenām plāksnītēm ar nošķeltiem stūriem bija arī vēl sešstūrains plāksnītes. Šo kristallu attēli redzami 1. un 2.zīmējumā. Bez šīm divām pamatformām dažos preparātos bija sastopamas retāk arī vēl citas, kā, piemēram, 3.zīmējumā

redzamās.



3.zīm. PbF<sub>2</sub> rombiskās modifikācijas kristalli. 20 x.

Uzmanīgi analizējot tālāk preparātu zem mikroskopa, kristallu jucekli varēja atrast atsevišķus oktaedriskus kristallus. Salīdzinot ar citiem kristalliem, to bija maz. Dažos preparātos tos varēja atrast tikai pēc visrūpīgākas meklēšanas. Šis sugas kristalli redzami 4.zīmējumā. Tie

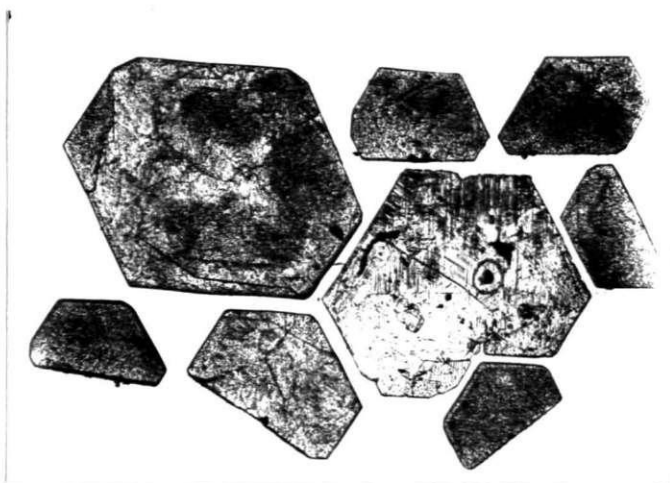


4.zīm. PbF<sub>2</sub> kubiskās modifikācijas kristalli. 30 x.

reti kad bija izveidoti kā pilnīgi pareizi oktaedri. Parasti

vienmēr iztrūka dažas plāksnes tādā vietā, kur kristalls bija turējies pie trauka sienas. Atkarībā no augšanas apstākļiem tie bija no dažām desmitdaļām līdz apmēram diviem mm lielumā.

Trešā kristallu suga, kas krasi atšķīrās no pārējiem kristalliem, bija lielas plānas sešstūrīgas plāksnītes, bieži papīra plānumā ar caurmēru nereti līdz apmēram pieciem un vairāk mm. Parasti, jo lielāks bija plāksnīšu caurmērs, jo plānākas tās bija. Lielākā to daļa bija blāvas, bez raksturīgā kristallu spožuma, it kā tās būtu izveidotas no sīkiem graudiņiem (5.zīm.). Plānākās no tām bieži laistījās varavīksnes krāsās.



5.zīm.  $PbF_2$ ,  $Pb(NO_3)_2$ ,  $H_2O$   
jauktie kristalli, 30 x.

Raksturīga šo kristallu īpašība bija to mīkstumā. Tos viegli varēja sagriezt ar šīletī, salocīt, uzdurt uz adatas utt. Šīs īpašības dēļ šaubu gadījumos tos vienmēr viegli varēja atšķirt no pārējiem kristalliem. Nekādas citas formas bez aprakstītajām sešstūrīgajām plāksnītēm šīs sugas kristalliem nebija. Pēc skaita šo kristallu dažos preparātos bija samērā daudz, bet pēc svara to bija tikai neliela daļa no vi-

sien kristalliem.

S v i n a f l u o r i d a k u b i s k ā  
m o d i f i k ā c i j a.

Oktaedrs kā vienas kristalliska forma sastopams tikai kubiskā sistēmā. Tāpēc jau pašā sākumā kristallu preparātes atrodot oktaedra veida kristallus (sk. 4. sīm.), bija zināma pārliedība, ka tie nav nekas cits, kā jau iepriekšējo autoru aprakstītā svina fluorida kubiskā modifikācija. Par to tomēr vajadzēja vēl pārliedcināties, nosakot kristallu ķīmisko sastāvu.

Tā kā vajadzēja strādāt ar nelieliem analizējamās vienas daudzumiem, tad analīzes gaita bija šāda: noteikta tikai vieglāk un precīzāk nosakāmā sastāvdaļa, proti svins. Svins noteikta svins sulfāta veidā. Acheāta pietipā sābersti kristalli (apm. 0,1 g) platina tīgeli aplieti ar dažiem cm<sup>3</sup> iepriekš pārdestillētas chlōrpērskābes un karstēti uz sildāmās plātes. Chlōrpērskābē svina fluorida sildot viegli izšķīst. Pēc atdzišanas šķīdumam piehikta pa pilienam konc. sērskābe, kamēr vairs nerādās nogulānes, un tad vēl daži pilieni pārskumā. Pēc sērskābes pielikšanas tīgelis uzmanīgi karstē līdz chlōrpērskābes un sērskābes pilnīgi atsvaieēmānai. Saussis atlikums saslapināts ar dažiem pilieniem konc. sērskābes un vēlreiz istvaicēts, kamēr neatdalījās vairs beiti garsīgi. Tīgelis ar sauso atlikumu tīlāk iskarstēts elektriskā krāsnīņā tikko saredzamā sarkankvēlē līdz konstantam svaram, pēc tam atdzēsēts ekeikētorē un svērts.

Starppastrādāšana ar chlōrpērskābi bija nepieciešama,



lai nešķīstošo svina fluorīdu vispirms pārvērstu šķīstošā savienojumā un tikai pēc tam nogulsētu svina ar sērskābi. Svina fluorīda pārvēršana par svina sulfātu tieši, ietvai-  
cējot ar konc. sērskābi, nedeva pareizus rezultātus. Tie vienmēr iznāca par maziem. Nešķīstošais svina fluorīds laikam sākumā pārklājās ar nelielu, arī nešķīstošu, svina sulfāta kārtiņu, kura traucēja tālāku sērskābes iedarbību.

Metodes pārbaudīšanai noteikts svina daudzums Kālbauma „PbF<sub>2</sub> rein”. Iznākumi sakopoti tabulā:

Iesvars.	Anālītiski strasts.	Vidēji.	Aprēķināts tīrā PbF <sub>2</sub>
0,1031	84,16%	84,17%	84,50% Pb
0,1323	84,18%		

Ar iegūtajiem rezultātiem varēja apmierināties, tāpēc šādā kārtā svina daudzums ir noteikts visos turpmākajos gadījumos. Anālīžu rezultāti oktaedra veida kristalliņiem atzīmēti tabulā:

Iesvars.	Anālītiski strasts.	Vidēji.
0,1204	84,61%	84,48% Pb
0,1276	84,55%	
0,1401	84,28%	

Kā no šiem rezultātiem redzams, svina daudzums iznāk tikai 0,02% mazāks par teoretiski aprēķināto.

Kālbauma preparāts ar apzīmējumu „rein” nav pielīdzināms preparātiem ar apzīmējumu „pro analysi”; tas ir daudz netīrāks. Tas arī viegli saprotams, jo šis preparāts nav

kristallisks, un svina saturs tenī ir mazāks par teorētisko. Manis iegūtie kristalli, kā redzams, ir daudz tīrāki.

Bes šīs izdarītās svina noteikšanas kvalitātīvi pārbaudīts, ka kristallu sastāvā ir fluors.

Analižu iznākumi tēstā apstiprina, ka aprakstītie kristalli ir svina fluorīds. Savukārt kristalliskā forma - oktaedri nosaka to piederību kubiskai sistēmai. No tā var secināt, ka iegūtie kristalli ir svina fluorīda kubiskā modifikācija, kuru pulveža veidā ir ieguvuši un aprakstījuši Kolderups, Ketelērs un Šūmanis. To apstiprināja arī rentgenuzņēmumi. Pēc minēto autoru darbiem svina fluorīda kubiskā modifikācija iegūstama, karsējot nogulsētu svina fluorīdu pāri par  $400^{\circ}$ . Šāda nogulsēta un izkarsēta svina fluorīda un iegūto oktaedru Debaja uzņēmumi bija identiski.

Vienkristalla uzņēmumi, ko tagad varēja izdarīt, kā arī *S t r a u m a n s* un *I e v i n s* izstrādātās precīzijas metodes<sup>1)</sup> reģa konstanšu noteikšanai izlietošana sola daudz labākus rezultātus nekā iepriekšējo autoru iegūtie. Tāpēc, kaut gan Šūmanis svina fluorīda kubiskai modifikācijai bija no jauna noteicis reģa konstanti, ar pagatavotajiem kristalliem izdarīti precīzijas rentgenuzņēmumi un no tiem izrēķinātas reģa konstantes.

Precīzijas vienkristalla uzņēmumiem kā piemērotākais kristalla rotācijas ass virsiens izrādījās  $[110]$  virsiens, citādi sakot, tas virsiens, kad oktaedrs pielīmēts ar vienu savu šķautni perpendikulāri kristalla turētāja adatai. Kris-

1) M. Straumanis un A. Ievins, Die Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nach der asymmetrischen Methode. Verlag Springer, Berlin, 1940.

talla caurmērs bija dažas desmitās daļas mm. Piemērotākais izstarojums uzņēmumu pagatavošanai izrādījās Cu - K $\alpha$ . Tas deva labi mērijamu pēdējo interferenci ar samērā mazu spīduma leņķi  $\varphi$ . Uzņēmumi izdarīti ūdensgaisa termostatā trīs dažādās temperatūrās, kuras pa uzņemšanas laiku bija konstantas. Pēc asimetriskās metodes iegūtais precīzijas rentgenuzņēmums izindicēts grafiski ar apgrieztā režģa palīdzību. Konstantes aprēķināšanai izlietota filmas ekvatora līnija. Pēdējai interferencei ar spīduma leņķi  $5,5^\circ$  (jaunos grādos) indekss bija 355. No šīs interferences ir izrēķināta režģa konstante. Precizitātes palielināšanai mērīta kā  $d_1$ , tā arī  $d_2$  līnijas. Šai pēdējai ekvatorinterferencei spīduma leņķa  $\cos$  ir:

$$\cos \varphi = \frac{\lambda}{2} \sqrt{\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}}$$
, kur  $a$  ir režģa konstante,  $\lambda$  viļņa garums un  $h k l$  Millera indeksi. Ievietojot formulā attiecīgos lielumus, izteiksmes konstantes aprēķināšanai no  $d_1$  un  $d_2$  līnijām ir:

$$a = \frac{1,537395}{2 \cos \varphi_1} \sqrt{3^2 + 5^2 + 5^2} \text{ un } a = \frac{1,541232}{2 \cos \varphi_2} \sqrt{3^2 + 5^2 + 5^2}.$$

Katrā temperatūrā izdarīti paralēli divi rentgenuzņēmumi.

No filmu mērījumiem aprēķinātie dati sakopoti 1.tabulā.

Kā tabulā sakopotie dati rāda, atsevišķu uzņēmumu konstantes vienā un tai pašā temperatūrā saskan ļoti labi. Starpība ir tikai ceturtajā decimālzīmē. No dažādās temperatūrās iegūtām režģa konstantēm var aprēķināt kristalla līnēro izplēšanās koeficientu  $a$  ass virzienā. Aprēķināšanai lietota

formula:

$$d = \frac{a_{t_2} - a_{t_1}}{a_{t_1} (t_2 - t_1)} = \frac{\Delta a}{a_{t_1} \Delta t},$$



kur  $a_{t_1}$  ir reģa konstante zemākā temperatūrā,  $a_{t_2}$  augstākā, un  $t_1$  un  $t_2$  ir attiecīgās temperatūras. Rezultāti sakopoti 2.tabulā.

1.tabula.  $PbF_2$  kubiskās modifikācijas reģa konstantes maiņa atkarībā no temperatūras. Cu -  $Ka_1$  un Cu- $Ka_2$  izstarojumi. Kristāla rotācijas ass  $[110]$ .  $\varphi$  jaunos grādos.

Filmas Nr.	$t^{\circ}C$	(355)		a Å no $\varphi_1$	a Å no $\varphi_2$	a vid.
		$\varphi_1$	$\varphi_2$			
1568	14,8°	5,512	-	5,92670	-	5,92666
1570	14,8°	5,502	-	5,92662	-	
1571	35,1°	5,935	3,858	5,93025	5,93010	5,93014
1572	35,1°	5,928	3,842	5,93019	5,93000	
1573	55,0°	6,312	4,415	5,93363	5,93347	5,93351
1574	55,0°	6,290	4,420	5,93343	5,93351	

2.tabula.  $PbF_2$  kubiskās modifikācijas lineārais izplēšanās koeficients a ass virzienā.

vid.	$\Delta a$	$t^{\circ}C$	$\Delta t$	$d \cdot 10^{-6}$
5,92666	0,00348	14,8°	20,3	28,9
5,93014		35,1°		
5,93351	0,00337	55,0°	19,9	28,6
vid.: 28,8.10 <sup>-6</sup>				

Vidējais lineārais izplēšanās koeficients paralēli assij līds ar to ir  $d = 28,8 \cdot 10^{-6}$ . No lineārā izplēšanās koeficienta tālāk var aprēķināt kubisko ( $\beta$ ). Šai gadījumā

rēgulārās sistēmas kristalliēm tas būs:

$$\beta = 3d$$

Ievietojot attiecīgo lielumu, kubiskajam izplēšanās koeficientam dabū skaitli  $86,4 \cdot 10^{-6}$ . Tas attieksies uz temperatūrām starp  $15^\circ$  un  $55^\circ\text{C}$ .

Pieņemot, ka izplēšanās koeficienta atkarība no temperatūras intervallē no  $15^\circ$  līdz  $55^\circ$  aptuveni ir lineāra, dažādās temperatūrās iegūto režģa konstanšu vidējās vērtības var reducēt līdz parasti lietojamām temperatūrām, proti  $18^\circ$ ,  $20^\circ$  un  $25^\circ\text{C}$ . Tas ir izdarīts 3.tabulē, no kuras arī ir viegli redzama konstantes noteikšanas precizitāte dotajās gadījumās.

3.tabula. Kubiskā  $\text{PbF}_2$  režģa konstante  $18^\circ$ ,  $20^\circ$  un  $25^\circ\text{C}$  temperatūrās.  $d = 28,8 \cdot 10^{-6}$ .

Temp.	a vid.	a $18^\circ$	a $20^\circ$	a $25^\circ$
$14,8^\circ$	5,92666	5,92721	5,92755	5,92840
$35,1^\circ$	5,93014	5,92722	5,92756	5,92842
$55,0^\circ$	5,93351	5,92720	5,92754	5,92839

$$\text{Vidējais: } a_{18^\circ} = 5,92721 \quad a_{20^\circ} = 5,92755 \quad a_{25^\circ} = 5,92840 \\ \pm 0,00001 \text{ \AA}$$

Kā no tabulas redzams, dažādās temperatūrās noteiktās un pēc tam reducētās konstantes saskan ļoti labi. Tabulē sakopotās konstantes tomēr nav pilnīgi precīzas. Neprecizitāte rodas no tam, ka konstantes aprēķināšanas pamatā ir lietota nekorrigēta Bragg (Bragg) formula. Tānī iespējais spīdums leņķis  $\theta$  īstenībā ir atkarīgs arī no rentģena staru laušanas, kas nekorrigētā formulē nav ņemta vērā. Izrēķinātā konstante patiesībā ir nedaudz mazāka par isto. Tā-

pēc, lai dabūtu precīzu konstanti, jāievēd laišanas korrek-  
tūra. Spīduma leņķa  $\vartheta$  korrekšanas aprēķināšanai lietota  
formula:<sup>1)</sup>

$$\Delta \sin^2 \vartheta = - \frac{19,58, \rho, s, \lambda^2 \cdot 10^{-6}}{M \cdot 4},$$

kur  $\rho$  ir vielas īpatnējais svars,  $s$  elektronu kopskaits mo-  
lekulē,  $M$  molekulasvars un  $\lambda$  lietotē izstarojuma viļņa ga-  
rums. Ieliekot formulē skaitļus, korrekšanas spīduma leņķim  
 $\vartheta$  būs:

$$\Delta \sin^2 \vartheta = - \frac{19,58, 7,678, 100, 1,5374^2 \cdot 10^{-6}}{245,22,4} = - 0,000039.$$

Īpatnējais svars ir ņemts šūmana noteiktais  $\rho = 7,678$ . Ar  
īsrēķināto korrekšanu korrigējot, piemēram, filmas Nr.1568  
(sk. 1.tab.) īzmērīto leņķi  $\varphi_1^s = 5,512$  un tad īsrēķinot  
no tā konstanti, pēdējai dabū lielumu:  $a_{kor.} = 5,92659$ .

No šejienes konstantes korrekšana  $\Delta s = 5,92670$   
 $= 5,92659$   
 $0,00011 \text{ \AA}$

Pieskaitot šo skaitli pie 3.tabulē aprēķinātēm režģa kon-  
stantēm, dabū tām galīgos lielumus:

$$a_{180} = 5,92731 \quad . \quad a_{200} = 5,92766 \quad . \quad a_{250} = 5,92851.$$

Noteiktās konstantes ar uzdoto kļūdu  $0,0001 \text{ \AA}$  ir tās kristalla  
konstantes, kas dotajā gadījumā bija ņemtas kamerā. Citam  
kubiskajam svina fluorīda kristallam būs cita režģa konstan-  
te. Te, ka vienas un tās pašas vielas katram atsevišķam  
kristallam ir sava režģa konstante, ir parādījuši jau agrāk  
Straumenis un Ieviņš<sup>2)</sup> pie  $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CN})_4]$  kristalliem. Viens

1) E.R. Jette u. F.Foote: J.chem.Phys. 3, 605 (1935).

2) M. Straumenis un A. Ieviņš, Z.f.Phys. 109, 740 (1938).

preparāta atsevišķiem kristalliņiem bija katram sava režģa konstante, kas savā starpā atšķīrās līdz 0,008 Å. Autori savu konstatējumu attiecina uz komplicētākiem pēc ķīmiskā sastāva kristalliņiem. Kā izrādās, tad tomēr arī vienkāršākām vielām, piemēram kubiskajam svina fluorīdam, režģa konstantes atsevišķiem kristalliņiem ir dažādas. Tāpēc, salīdzinot noteikto kubiskā svina fluorīda režģa konstanti ar citu autoru noteiktām, konstante būtu jāņem vidējā no vairākiem kristalliņiem.

Lai noteiktu, kādās robežās svārstās režģa konstante, ir izdarīti precizijas uzņēmumi ar citu svina fluorīda kristalliņu. Kristalliņa caurmērs bija apmēram tāds pat kā iepriekšējam. Arī uzņemšanas apstākļi bija vienādi. Iegūtie dati sakopoti 4.tabulā.

4.tabula.  $PbF_2$  kubiskās modifikācijas kristalla režģa konstante. Cu-K $\alpha_1$  izstarojums. Kristalla rotācijas ass [110].  $\varphi$  jaunos grādos.

Filmas Nr.	t°C	(355)	a Å	a vid.
		$\varphi_1$		
1650	16,3°	5,587	5,92732	5,92726
1651	16,3°	5,575	5,92720	

Ar iepriekš aprēķināto lineāro izplēšanās koeficientu dabūtā konstante reducēta līdz 18°, 20° un 25°C.

Temp.	a vid.	a 18°	a 20°	a 25°
16,3°	5,92726	5,92755	5,92789	5,92874

Izrēķinot, kā iepriekš, vispirms epiduma leņķa  $\varphi$  korektūru, laušanas korektūras konstantei būs:  $\Delta n = 0,00012 \text{ \AA}$ . Pieskaitot šo korektūru konstantei  $18^\circ$ ,  $20^\circ$  un  $25^\circ\text{C}$  temperatūrās, dabū galīgo režģa konstantes lielumu šim otram kristallam.

$$n_{18^\circ} = 5,92767. \quad n_{20^\circ} = 5,92801. \quad n_{25^\circ} = 5,92886.$$

Salīdzinot dabūtās konstantes ar iepriekšējām, redzams, ka, lai gan noteikšanas apstākļi bija vienādi, starpība ir  $0,00036 \text{ \AA}$ , t.i. daudzreiz lielāka nekā noteikšanas kļūda. No šīs starpības aptuveni var noteikt konstantes svārstību robežas. Ņemot no abām konstantēm vidējo, dabū lielumu, kas jau stāv tuvāk tai režģa konstantei, ko var reproducēt. Tāpēc par kubiskā svina fluorida režģa konstantēm  $18^\circ$ ,  $20^\circ$  un  $25^\circ\text{C}$  temperatūrā būtu uzskatāmi šie vidējie skaitļi:

$$n_{18^\circ} = 5,92749 \quad n_{20^\circ} = 5,92784. \quad n_{25^\circ} = 5,92869. \\ \pm 0,00018 \text{ \AA}.$$

No teiktā  $\pm 0,00018 \text{ \AA}$  jāuzskata ne kā konstantes noteikšanas kļūda, bet gan kā tas lielums, kura robežās režģa konstante varētu svārstīties kubiskā svina fluorida kristallos.

Salīdzinot noteikto režģa konstanti ar Kolderupa iegūto  $5,93 \pm 0,02 \text{ \AA}$ , redzams, ka tās saskan uzdoto kļūdu robežās. Šūmana no jauna noteiktā režģa konstante  $5,942 \pm 0,002$  (temperatūra nav uzdots) uzskatāma par neprecīzāku, lai arī konstanti viņš noteicis nolūkā uzlabot Kolderupa rezultātu. Ņemot pamatā tagad noteikto konstanti, redzams, ka Šūmana konstantes kļūda ir nesamērīgi lielāka par uzdoto. Tas ir saprotams, ja ievēro, ka Šūmanis noteikšanu izdarījis ar Debeja uzpūmumiem, lietojams palīgvielu ( $\text{K}_2\text{O}$ ). Ka tagad noteiktā režģa konstante ir pareiza, uz to norāda tas, ka kon-



stante ir reproducējama. Abiem atsevišķiem kristalliem režģa konstantes atšķiras tikai ceturtajā decimālzīmē. Šai gadījumā lietoto vienkristalla uzņēmumu un asimetriskās metodes priekšrocības ir skaidri redzamas.

I p a t n ē j o s v a r u kubiskajam svina fluorīdam noteikuši jau Kolderups un Šūmanis. Noteikšanai vipi lietojuši nogulānētu un  $400^{\circ}$  temperatūrā izkarsētu svina fluorīda pulveri. Tā kā tagad noteikšanu varēja izdarīt, izlietojot iegūtos kubiskā svina fluorīda kristallus, tad īpatnējais svars noteikts no jauna.

Noteikšanai lietots  $10 \text{ cm}^3$  piknometrs un brūnbenzols. Zem mikroskopa izlasītie kristalli viegli sāberzti achāta piestiprē un pirms noteikšanas pārbaudīta to kubiskā struktūra ar Debaja uzņēmumu. Kā Šūmanis atradis, tad kubiskā svina fluorīda modifikācija beržot pāriet rombiskā, tāpēc šī kontrole nebija lieka. Īpatnējais svars noteikts  $25^{\circ}$  temperatūrā.

Molekulu skaitu elementāršūnā (četras) noteicis arī jau Kolderups. Zinot precīzas režģa konstantes un molekulu skaitu elementāršūnā, var aprēķināt rentgenogrāfisko īpatnējo svaru. Datus par piknometriski noteikto blīvumu  $d$  un aprēķināto  $\rho$ , molekultilpumu, kā arī izrēķināto molekulu skaitu elementāršūnā no noteiktajām konstantēm un īpatnējā svara rāda tabula:

Vielas iesvars.	Izspiestā šķidr.evars.	$d_{25^{\circ}}$	$n$	$\rho_{25^{\circ}}$	Molekultil- pums $25^{\circ}\text{temp.}$
0,7003	0,1347	7,744	3,991	7,767	52,097 $\text{\AA}^3$
0,6388	0,1227	7,755			

Vid.: 7,750

Tabulā apkopotie lielumi aprēķināti  $25^{\circ}$  temperatūrā.

Piknometriski noteiktais īpatnējais svars, salīdzinot to ar Kolderupa (7,6588) un Šūmana (7,678) noteiktiem, ir uzskatāms par precīzāku, jo te noteikšanai lietota tīra kristalliska viela. Ņemot vērā Šūmana neprecīzo režģa konstanti, viņa aprēķinātais rentgenografiskais īpatnējais svars 7,715 arī uzskatāms par mazāk precīzu nekā augšējā tabulā atrodamais. Teikto apstiprina aprēķinātais molekulu skaits elementāršūnā, kas Kolderupam ir 3,97, Šūmanim 3,98, bet no tagad noteiktiem datiem aprēķinātais 3,99. Arī nelielā diference (0,017) piknometriskā un rentgenografiskā īpatnējos svaros rāda, ka iegūtie dati ir pareizāki.

Iespējamās telpiskās grupas, pie kurām varētu piederēt kubiskais svina fluorīds, kā arī tās struktūru noteicis Kolderups un pārbaudījis Šūmanis. Tās kā kubiskais svina fluorīds kristalizējas oktaedros un oktaedrs kā kristallu forma iespējams trijās kubiskās sistēmas klasēs ( $T_h$ ,  $O$  un  $O_h$ ), tad kristallu klasi pēc šrējās formas nevarēja noteikt. Līdz ar to, ka kristallu klase ir nenoteikta, arī telpiskā grupa, pie kuras pieder kubiskais svina fluorīds, kļūst nenoteikta (var runāt tikai par iespējamām telpiskām grupām). Ievērojot to, Kolderupa un Šūmana iegūtie dati par kubiskā svina fluorīda struktūru nav pārbaudīti. Kubiskajam svina fluorīdam noteiktas vienīgi ar apgrieztā režģa palīdzību interferenču izdaiļānu likumības.  $[110]$  virzienam apgrieztie režģi slāņi ekvāloram un I un II slāņu līnijai. Dabūtās likumības ir:

$$\begin{aligned} \text{interferences ar indekiem } hkl \text{ ir, ja } & h + k = 2n \\ & k + l = 2n \\ & l + h = 2n \end{aligned}$$

Atrestais interferenču izdaiļānu likums sakrīt ar Kolderupa

noteikto kubiskā svina fluorīda struktūru.

S v i n a f l u o r ī d a r o m b i s k ā  
m o d i f i k ā c i j a .

Kristallografiska izmeklēšana.

No literatūras bija zināms, ka svina fluorīdam bez kubiskās modifikācijas ir arī vēl rombiskā. Tāpat arī bija zināms, ka rombiskā modifikācija rodas, pagatavojot svina fluorīdu ar nogulsnešanu. Tāpēc, ķeŗoties pie 1. un 2. zīmējumā attēloto kristallu pētīšanas, jau sākumā varēja paredzēt, ka šie kristalli nav nekas cits kā rombiskā svina fluorīda modifikācija. Lai to apstiprinātu, tad tāpat kā kubiskajai modifikācijai noteikts svina daudzums kristallos. Noteikšana izdarīta pēc jau agrāk aprakstītās metodes ar oħlõrpõrskõbi un sõrskõbi. Analizõ rezultõti parõditi tabulõ:

Iesvars.	Analitiski atrasts.	Vidõji.
0,0836	84,34%	
0,1139	84,64%	84,54% Pb
0,1332	84,64%	

Kõ tabulas skaitļi rõda, kristalli pēc svina satura atbilst svina fluorīdam (84,50% Pb). Ka kristallos ir arī fluors, viegli varõja põrliecinõties ar parastõm kvalitõtivõm reakcijõm. No šim noteikõšanõm bija skaidrs, ka kristalli tiešõm ir svina fluorīds, vajadzõja võl tikai põrliecinõties, ka tie ir svina fluorīda r o m b i s k ā modifikācija. Šim nolõkam izdariti vienkristalla rentgenuzpõ-

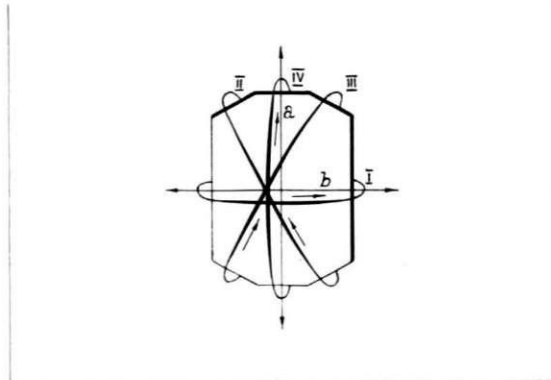
sumi ap trim raksturīgākiem kristalla virsieniem. No uzņēmumu slāņu līnijām izrēķinātās konstantes bija: 3,91, 6,41 un 7,73 Å. Reģā konstantes rombiskai svina fluorīda modifikācijai no pulvera uzņēmumiem noteicis Ketelārs. Viņa iegūtie skaitļi ir:  $a = 3,80$ ,  $b = 6,41$ ,  $c = 7,61$  Å. Konstanšu salīdzinājums apstiprina, ka iegūtie kristalli ir svina fluorīda rombiekš modifikācija, kuru pulvera veidā rentgenogrāfiski pētījuši Ketelārs un Šūmanis. Nelielā starpība starp atsevišķām konstantēm ir izskaidrojama ar noteikšanas kļūdu.

1., 2. un 3. zīmējumā attēlotie rombiekš modifikācijas kristalli krasi atšķirās no pārējiem preparātu kristalliem ar labi veidotām un spožām plāksnēm. Šo īpašību dēļ varēja cerēt precīzi izmērīt kristallu leņķus. Tā kā kristalli bija iegūti pirmo reizi, tad mērījumi bija nepieciešami, lai noteiktu kristallu formu, plāksņu indekus, kristallografisko asu attiekami un kristallu klasi. Šie kristallografiskie mērījumi varēja arī apstiprināt rentgenogrāfiski noteikto kristallu sistēmu.

Mērījumi izdarīti ar divriņķu refleksiņas goniometru. Šim mērķim izlietoti 1. un 2. zīmējumā attēlotās veida kristalli. Kristallu lielums bija no 0,3 līdz 0,8 mm. Sešstūrains formas kristalli (2. zīm.), salīdzinot ar otro formu (1. zīm.), bija mazāki - no 0,4 līdz 0,5 mm, bet ļoti labi veidotās plāksnes, kuras deva asus refleksus, pilnīgi atsvēra to nelielos izmērus. Šo kristallu leņķus varēja izmērīt ar 8' lielu kļūdu. 1. zīmējumā attēloto kristallu mērīto leņķu svārstības bija ap 16'. Ar lietoto firmas „Stoe & Co” goniometru varēja izdarīt leņķu mērīšanu ar precizitāti līdz 1'.

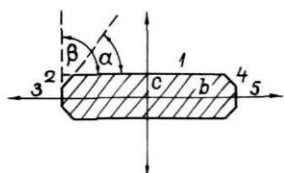
Kristalliem kristallografiskās asis pieņemtas pēc Ketelāra jau noteiktām režģa konstantēm. Viņa noteiktās režģa konstantes ir:  $a = 3,80$ ,  $b = 6,41$  un  $c = 7,61$  Å. Tā kā vienkristalla rentgenuzpēmums ap kristalla gareno virzienu no slāņu līnijas deva konstanti  $3,91$  Å, tad šis virziens kristallos pieņemts par  $a$  asi. No šim virzienam perpendikulārā virziena aprēķinātā režģa konstante bija  $6,41$  Å, tāpēc tas pieņemts par  $b$  asi. Kristallu plāksnītei perpendikulārā virzienā iegūtā režģa konstante bija  $7,73$  Å, tāpēc šis virziens kristallos pieņemts par  $c$  asi.

Mērījamiem kristalliem varēja konstatēt četras galvenās plāksņu zōnas. 6.zīmējumā schēmatiski parādītas šīs zōnas līdz ar to apzīmējumiem. Šai zīmējumā tāpat arī atzīmēti  $a$  un  $b$  asu virzieni kristallā ( $c$  ass iet perpendikulāri zīmējuma plāksnei).

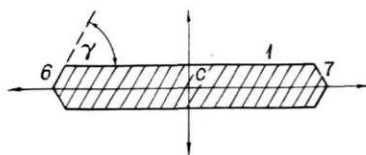


6.zīm. Rombiskās modifikācijas kristalls ar iezīmētām kristallografiskām asīm un mēritām zōnām.

Mērīšanas rezultātu aprakstam un to izvērtēšanai 7., 8., 9. un 10. zīmējumā parādīti kristallu griezumi perpendikulāri zōnu asīm līdz ar mērīto leņķu apzīmējumiem.

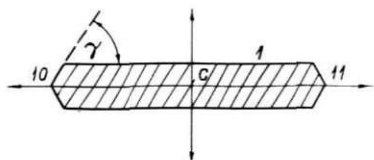


7.zīm. Kristalla griezumš perpendikulāri I zōnas asij.

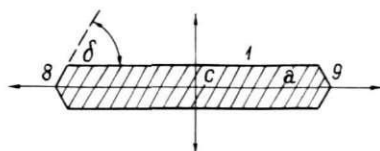


8.zīm. Kristalla griezumš perpendikulāri II zōnas asij.

7.zīmējumš parādīts kristalla griezumš perpendikulāri I zōnas asij. Kristalla lielākš plāksne (perpendikulāra c asij) ir apzīmēta ar skaitli 1, pārējšs plāksnes attiecīgi ar skaitliem 2, 3, 4 un 5. Šai zōnš mēritie leņķi ir  $\alpha$  un  $\beta$ , t.i. papildu leņķi starp plāksnšm 1-2 un 1-3. Precizitātes palielināšanai ir izdarīti mērijumi arī starp plāksnšm 1-4 un 1-5. Šeit mēritie leņķi ir tie paši  $\alpha$  un  $\beta$ . 8. un 9. zīmējumš attēloti kristalla šķērsriezumi perpendikulāri II un III zōnas asim.



9.zīm. Kristalla griezumš perpendikulāri III zōnas asij.

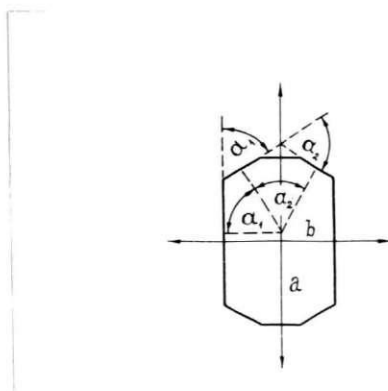


10.zīm. Kristalla griezumš perpendikulāri IV zōnas asij.

Kš mērijumi rādija, abas šis zōnas ir vienādas, tāpēc arī šais zōnš mēritais leņķis abos gadījumos ir apzīmēts ar  $\gamma$ . 5. tabulš

tas atzīmēts kā  $\gamma_{II}$  (II zōnā mērītais leņķis) un  $\gamma_{III}$ . Tāpat kā iepriekšējā gadījumā mērīti papildleņķi ne tikai starp plāksnēm 1-6 un 1-10 (sk. 8. un 9.zīm.), bet arī starp 1-7 un 1-11.

IV zōnā, tāpat kā iepriekšējās, arī ir tikai viens mērījamais leņķis  $\delta$ , tas ir papildleņķis starp plāksnēm 1-8 un 1-9 (10.zīm.). Aprakstītie leņķi mērīti uz goniometra horizontālā riņķa ( $\rho$  leņķi). Leņķi starp atsevišķām zōnām mērīti uz goniometra vertikālā riņķa ( $\varphi$  leņķi). Leņķi starp I-II un II-III zōnu, kā rāda 11.zīmējums, ir apzīmēti ar  $\alpha_1$  un  $\alpha_2$ .



11.zīm. Rombiskās modifikācijas kristalle ar iezīmētiem leņķiem starp zōnām I-II un II-III.

Leņķus starp pārējām mērītām zōnām, kā no zīmējuma redzams, var viegli atrast. Pēc aprakstītās schēmas izmērīti divi 1.zīmējumā attēlotie kristalli. Mērījumu rezultāti apkopoti 5.tabulā.

Tā kā otrā un trešā zōna ir vienādas, tad leņķim  $\gamma$  pents vidējais lielums no abu šo zōnu mērījumiem. Rombiskās singonijas kristallu formas pilnīgākai noteikšanai tālāk izmērītas arī 2.zīmējumā attēlotās sešstūrīnās plāksnī-

tes. Dažas preparātes tās bija ļoti spožas, kāpēc bija iespējams tās izmērit ar lielāku precizitāti nekā iepriekšējos kristallos. Atšķirībā no 1.sīmējuma redzamiem kristalliņiem tiem trūka IV zānes plāksnes. Izmēriti trīs šī veida

5.tabula.  $PbP_2$  rombiskās modifikācijas kristalla (1.sim.) mēritie leņķi.

Kri- stalls Nr.	Uz horizontālās riņķa mēritie leņķi ( $\rho$ leņķi, pole distance)					Uz vertikālās riņķa mēritie leņķi ( $\varphi$ leņķi)	
	I zāns.		II zāns.	III zāns.	IV zāns.	$d_1$	$d_2$
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma_{II}$	$\gamma_{III}$	$\delta$		
3	50°9'	90°5'	-	-	63°	-	-
5	49°53'	90°	66°26'	66°26'	62°27'	58°51'	62°9'
Vidējais:	50°1'	90°3'	66°26'		62°44'	58°51'	62°9'

kristalli. No mērījumiem aprēķinātie leņķi sakopoti

6.tabulā.

6.tabula. Rombiskās modifikācijas sešstūrains kristallu leņķi.

Kri- stalls Nr.	Uz horizontālās riņķa mēritie leņķi ( $\rho$ leņķi).				Uz vertikālās riņķa mēritie leņķi ( $\varphi$ leņķi)	
	I zāns.		II zāns.	III zāns.	$d_1$	$d_2$
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma_{II}$	$\gamma_{III}$		
8	50°2'	90°2'	66°30'	66°31'	58°44'	62°28'
9	49°53'	90°	66°26'	66°27'	58°46'	62°30'
10	49°59'	90°	66°25'	-	58°45'	62°32'
Vidējais:	49°58'	90°1'	66°28'		58°45'	62°30'



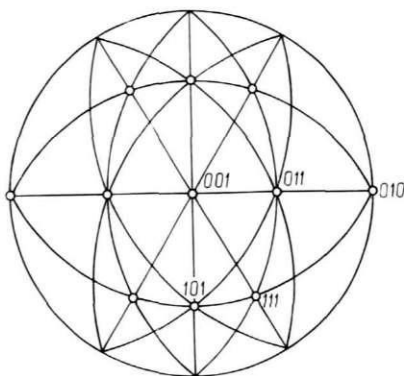
No tabulē sakopotiem leņķiem redzams, ka abi mērītie kristalli ir vienādi. Atšķirībe ir tikai tā, ka vieniem kristalliem ir attīstījušās dažas jaunas plāksnes.

Lai noteiktu kristalla simoniju un plāksņu indeksus, uzņemta kristalla stereografiskā projekcija. Šim nolūkam ņemti leņķu vidējie lielumi no abām tabulām (5. un 6.).

Tie ir:

$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$\alpha_1$	$\alpha_2$
49°59'	90°2'	66°27'	62°44'	58°48'	62°20'

Stereografiskā projekcijā c ass stāvokli parasti pieņem perpendikulāru simējumā plāksnei. Ņemot vērā kristallā agrāk iesimētās ass (6. sīm.), plāksnei 1 (sk. 7. sīm.) būs indekss 001. Konstruējot tālāk stereografisko projekciju, šai gadījumā izdevīgāk (simējuma vienkāršošanas dēļ) izmēritiem leņķiem apzīmēt apsimējumus ( $\varphi$  leņķus pieņem par  $\rho$  un otrādi). Tāpēc mērītie leņķi (meridiānleņķi) stereografiskā projekcijā atlikti kā polārās distance ( $\rho$ ) un uz horizontālā goniometra riņķa izmēritie leņķi  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  (polārās distance) atlikti kā meridiānleņķi ( $\varphi$ ). Šī vajadzība pēc otrādas leņķu atlikšanas stereografiskā projekcijā radusies tāpēc, ka, kristallus mērijot, tie bija citādi orientēti (piestiprināti pie goniometra kristallu turētāja), nekā tas būtu izdevīgi, simējot stereografisko projekciju. Kristalla pārējo plāksņu indeksus dabū, atliekot mērītos leņķus minētajā kārtībā uz stereografiskā tīkla. Tā, atliekot leņķus  $\alpha$  un  $\beta$  (sk. 7. sīm.) uz b ass, dabū plāksņu 4 un 5 stāvokli, tālāk uz c ass leņķi  $\delta$  (sk. 9. sīm.) ( $\rho$  šai gadījumā ir  $\alpha_1 + \frac{1}{2}\alpha_2 = 90^\circ$ ) plāksni 9.



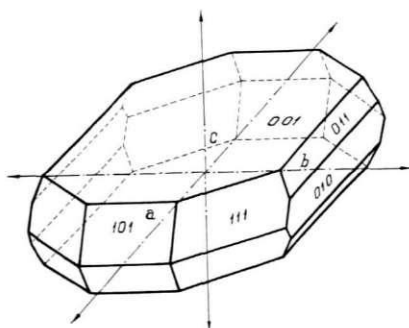
12.zīm.  $\text{PbF}_2$  rombiskās modifikācijas kristalla stereografiskā projekcija.

Tāpat, atliekot uz Vulfa tīkla leņķus  $\alpha_1$  un  $\gamma$  ( $\rho = 58^\circ 48'$ ;  $\varphi = 66^\circ 27'$ ), atrod stāvokli plāksnēm 6, 7, 10 un 11 (111).

Ievelkot pārējās zōnas (sk.12.zīm.), viegli dabū indeksus pārējām plāksnēm:

4	-	011
5	-	010
9	-	101

13.zīmējumā ir attēlots svina fluorida rombiskās modifikācijas kristalls pēc izdarītajiem kristallu leņķu mērījumiem ar refleksijas goniometru. Kristallā ir iezīmētas kristallografiskās assis un plāksņu indeksi.



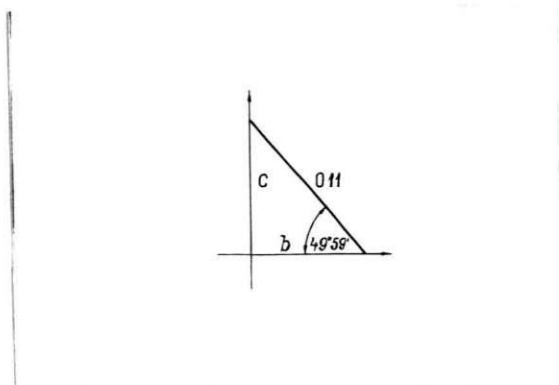
13.zīm.  $\text{PbF}_2$  rombiskās modifikācijas kristalls ar iezīmētām kristallografiskām asīm un plāksņu indekiem.

Kristalla stereografiskā projekcija resp. tās leņķu mērījumi rāda, ka tas pieder pie rombiskās singonijas.

No izdarītajiem goniometra mērījumiem tālāk var izrēķināt kristalla kristallografisko asu attieksmi:

$$\frac{a}{b} : 1 : \frac{c}{b}$$

To var izdarīt no noteiktajiem plāksņu indekiem un leņķiem, kādus dotā plāksne veido ar attiecīgām asīm. Ņemot, piemēram plāksni 011, var aprēķināt  $\frac{c}{b}$ .

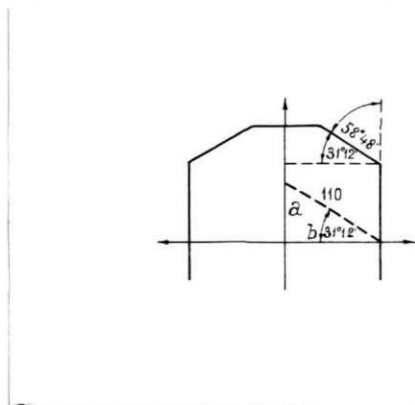


14.zīm. 011 plāksne ar iezīmētu leņķi starp to un b asi.

011 plāksne (7.zīm. plāksne 4) veido ar b asi leņķi  $\alpha$  (14. zīm.). Kā no zīmējuma redzams,  $\frac{c}{b} = \text{tg } 49^{\circ}59' = \text{tg } 49,98^{\circ} = 1,1910$ . Lai aprēķinātu attieksmi  $\frac{a}{b}$ , ir nepieciešama plāksne, kas dod atgriezumus uz a un b ass, t.i. 110. Tā kā tādā plāksnes kristallam nav, tad aprēķinam var izlietot plāksni 111. Caur tās un plāksnes 111 krustošanās šķautni (sk. 13. zīm.) var iedomāties ejošu plāksni paralēlu c asij. Šīs plāksnes indeks būs 110.

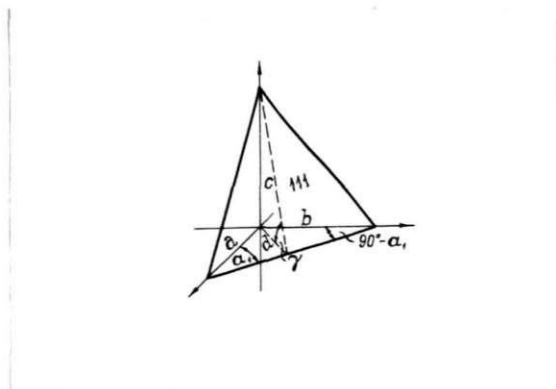
Kā no 11. un 15. zīmējuma redzams, šī iedomātā plāksne ieslēgs ar b asi leņķi  $90^{\circ} - \alpha_1$  resp.  $31^{\circ}12'$  (sk. arī 16. zīm.). Tas dod  $\frac{a}{b} = \text{tg } 31^{\circ}12' = \text{tg } 31,20^{\circ} = 0,6056$ . Attieksmi

$\frac{c}{b}$  var aprēķināt ne tikai no plāksnes 011, kā tas jau izdarīts, bet arī no 111.



15.zīm. Pieņemtā 110 plāksne ar izzīmētu leņķi starp b asi.

Šā aprēķina gaitu viegli var atrast no 16.zīmējuma, kas rāda plāksni 111 un leņķus, kurus tā ieslēdz ar kristalla asīm.



16.zīm. Plāksne 111 ar ieslēgtiem leņķiem starp to un a un b asīm.

16.zīmējumā  $c = d \operatorname{tg} \gamma = d \operatorname{tg} 66^{\circ}27' = d \operatorname{tg} 66,45^{\circ}$  (5. un 6. tabula), bet  $d = b \sin (90^{\circ} - \alpha_1) = b \sin 31^{\circ}12' = b \sin 31,20^{\circ}$ . No šejienes  $\frac{c}{b} = \sin 31,20^{\circ} \operatorname{tg} 66,45^{\circ} = 0,5180 \cdot 2,2944 = 1,1885$ . Ņemot attieksmei  $\frac{c}{b}$  vidējo no abos gadījumos iegūtajiem skaitļiem, kristallografisko asu attieksme būs:

$$0,6056 : 1 : 1,1898.$$

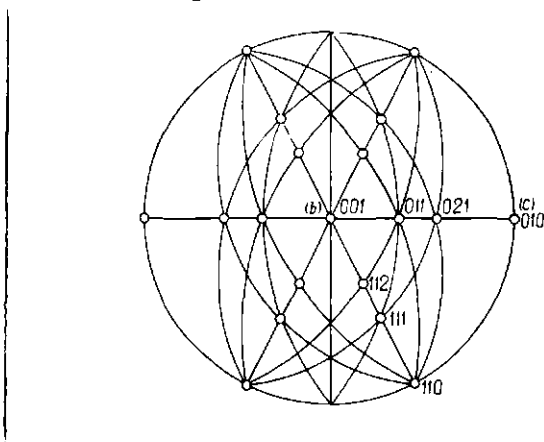
Mērijot kristallus ar releksijas goniometru, bez tikko aprakstītajiem kristalliem bija atrodami tādi, kuri atšķīrās no iepriekšējām sešstūrīgām plāksnītēm ar to, ka tiem bija attīstītas vēl dažas jaunas plāksnes. Sākumā likās, ka tie ir tie paši kristalli, kuriem trūka IV zōnas, jo ārēji tie bija pilnīgi līdzīgi. Tomēr, kā goniometra mērījumi rādīja, tie bija pilnīgi citādāk izveidojušies rombiskie kristalli. Šā veida kristallu mērījumu rezultāti apkopoti 7.tabulā. Kristallu zōnu apzīmējumi tādi paši kā 6. sīmējumā, arī iegūtie leņķi sakārtoti līdzīgi kā 5. un 6. tabulā, vienīgi, tās kā visās zōnās bija nākušas klāt jaunas plāksnes, tad izmērīto leņķu arī ir attiecīgi vairāk.

7.tabula.  $PbF_2$  rombiskās modifikācijas otrā veida kristallu mērītie leņķi.

Krist. Nr.	Us horizontālā rīpka mērītie leņķi.									Us vertikālā rīpka mēr.l.	
	I zōna			II zōna			III zōna			-	-
1	40°13'	-	90°07'	-	61°35'	90°02'	-	61°28'	89°54'	63°4'	54°13'
2	40°2'	60°19'	90°	42°43'	61°38'	90°	-	61°45'	89°51'	62°57'	54°3'
4	40°4'	59°16'	90°	42°47'	61°40'	90°	42°46'	61°43'	90°07'	63°	54°07'
6	40°4'	59°42'	90°01'	-	61°54'	90°03'	-	61°34'	90°07'	62°55'	54°08'
Vidējji:	40°6'	59°46'	90°02'	42°45'	61°40'	90°01'	42°46'	61°37'	90°	62°59'	54°08'

Salīdzinot 7.tabulā apkopotos leņķus ar 6.tabulas attiecīgo zōnu leņķiem, redzams, ka tie nav vienādi. Šā iemesla dēļ augšējās tabulā nav arī ierakstīti iepriekšējie leņķu apzīmējumi. Vienīgi leņķim  $\beta$  (6.tabula) atbilst tāda paša lieluma leņķis pirmās zōnas trešajā ailē (90°). Vēl uzka-

tāmāk starpība redzama, uzzīmējot mērīto kristallu stereografisko projekciju (17.sīm.) un to salīdzinot ar iepriekšējo kristallu stereografisko projekciju(12.sīm.). Lai noskaidrotu starpību starp abām mērīto kristallu grupām, izrēķināta kristallografisko asu attiekeme.



17.sīm. Izmērīto otrās veida kristallu stereografiskā projekcija.

Pieņemot, tāpat kā iepriekš, lielai sešstūrīgai plāksnei indeksu 001, pārējām plāksnēm dabū indeksus 011, 021, 010 utt. (sk. 17.sīm.). Asu attiekemes aprēķināšanai var izlietot plāksnes 011, 110 un 111. Leņķis, ko ieslēgta plāksne 011 ar b asi (salīdz. ar 14.sīm.), būs  $40^{\circ}6'$ , tas ir pirmās zānes pirmās ailes leņķis 7.tabulā.

$$\text{No šejienes: } \frac{a}{b} = \text{tg } 40^{\circ}6' = \text{tg } 40,10^{\circ} = 0,8421.$$

Attiekami  $\frac{a}{b}$  dod plāksne 110. Leņķis, ko veido pēdējā ar b asi, būs  $90^{\circ} - 62^{\circ}59' = 27^{\circ}1'$  (salīdz. ar 15.sīm.), tas ir 7.tabulas priekšpēdējās ailes leņķa papildleņķis. Tas dos:

$$\frac{a}{b} = \text{tg } 27^{\circ}1' = \text{tg } 27,02^{\circ} = 0,5099.$$

Attiekami  $\frac{a}{b}$  var izrēķināt arī no plāksnes 111. Tas arī ir izdarīts. Rēķināšanas gaita kā iepriekšējam kristālam (16.sīm.), tikai te leņķa  $\gamma$  vietā nāks leņķis  $61^{\circ}40'$  vai

$61^{\circ}37'$  un leņķa  $\alpha_1$  vietā leņķis  $62^{\circ}59'$  (7.tabula).

$$c = d \operatorname{tg} 61^{\circ}40'; \quad d = b \sin (90^{\circ} - 62^{\circ}59') = b \sin 27^{\circ}1'.$$

$$\frac{c}{b} = \sin 27^{\circ}1' \operatorname{tg} 61^{\circ}40' = \sin 27,02^{\circ} \operatorname{tg} 61,67^{\circ} = \\ = 0,4547 \cdot 1,8546 = 0,8433.$$

Ņemot  $\frac{c}{b}$  attieksei vidējo no abiem rezultātiem, esu attiek-  
sme būs:

$$\frac{a}{b} : 1 : \frac{c}{b} \\ 0,5099 : 1 : 0,8427$$

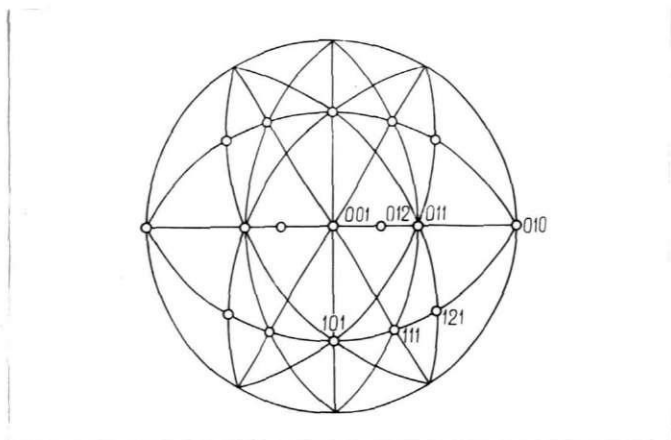
Salīdzinot šo iznākumu ar agrāk iegūto, redzams, ka tas ir pilnīgi citāds. Tātad arī esu attiekse rāda, ka te ir vai nu kāda jauna svina fluorīda modifikācija, vai arī kristal-  
lu mērījuma isvērtēšanā kādi nepareisi pieņēmumi. Izskaid-  
rojums, ka te būtu kāda jauna modifikācija, būtu maz pati-  
cams, ievērojot kristallu lielo līdzību ar 13.sīnējuma at-  
tīslotiem. Pieņemot, ka tā ir tā pati rombiskā modifikāci-  
ja, starpību esu attiekšanās varētu izskaidrot vienīgi tā,  
ka viena daļa kristallu augot ir citādi izveidojušies un  
ka kristallografiskās ass šai gadījumā neieņem tos virsie-  
nus, kuri ir pieņemti, šos kristallus mērijot. Samainot  
kristallografiskās ass, vajadzētu dabūt iepriekšējo esu  
attiekami.

Ņemot augšējā attiekumā  $c$  ass vietā  $b$ , t.i., visu da-  
lot ar 0,8427, lai  $c$  vietā būtu 1, tiešām dabū jau agrāk  
iegūtos skaitļus:

$$\frac{0,5099}{0,8427} : \frac{1}{0,8427} : \frac{0,8427}{0,8427} \quad \text{vai} \quad 0,6051 : 1,1866 : 1.$$

Ļoti liela starpība izskaidrojama ar mērījumu kļūdu. Tas rāda,  
ka šajos kristallos pieņemtās  $c$  ass vietā jāliek  $b$  ass un  
otrādi. Šie kristalli augot tātad izveidojušies tā, ka

lielā sešstūrīnā plāksne nav vis 001, bet gan 010. Tātad kristalli auguši vairāk c ass virzienā, pretēji tam, kā tas bija sākumā mērītajiem. Tā kā 010 plāksnei arī ir sešstūrīga forma (sk. 13.zīm.), tad viegli kļūst saprotama abu grupā kristallu lielā savstarpējā līdzība. Tā ir tik liela, ka zem mikroskopa bez leņķu mērīšanas nav iespējams noteikt, kādā virzienā dotajā gadījumā ir c ass. Šo secinājumu pareizumu apstiprina arī stereografiskā projekcija. Tātad arī c ass vietā patiesībā jābūt b asij. 17.zīmējumā pareizās ass atzīmētes iekavās. Pagriežot stereografiskā projekcijā (17.zīm.) plāksnes attiecīgi par  $90^\circ$ , t.i. tā, lai plāksne 010 ieņemtu plāksnes 001 vietu utt., jādabū 12.zīmējums. To izdarot (18.zīm.), tiešām iegūst to pašu stereografisko projekciju, kura uzziņēta pirmajai kristallu grupai. Star-

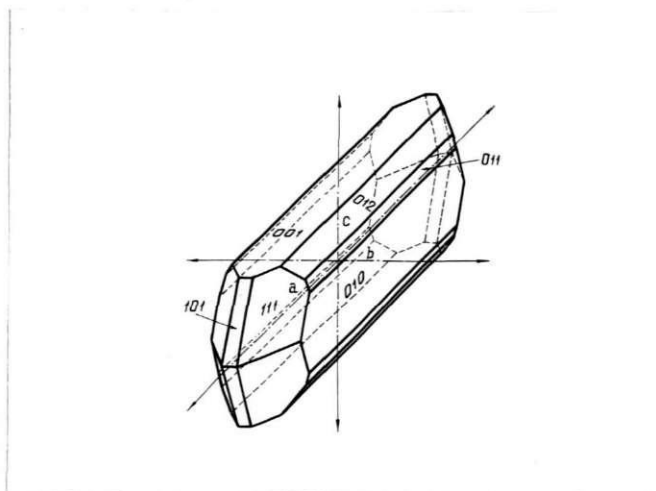


18.zīm. 17.zīmējumā attēlotā stereografiskā projekcija, pagriezta par  $90^\circ$ .

pība ir tikai tā, ka te ir dažas jaunas plāksnes (012 un 121), kuras šiem kristalliem ir attīstītas. 19.zīmējumā ir attēlots svina fluorīda rombiskās modifikācijas šīs veida kristalle ar iezīmētām kristallografiskām asīm un plāk-



šņu indekiem. Tas atgādina uz sānu malas pagrieztu 13.zīmējumā attēloto kristallu.



19.zīm.  $\text{PbF}_2$  rombiskās modifikācijas otrā veida kristalls ar iezīmētām kristallografiskām asīm un plāksņu indekiem.

Nemot no abu izmērīto kristallu seriju asu attieksmēm vidējo, kā galīgo skaitli dabū: 0,6054 : 1 : 1,1882.

Apskatot 13. un 19. zīmējumā attēloto rombiskās modifikācijas kristallu ideālo formu, redzams, ka kristalliem ir šādi simetrijas elementi: trīs savstarpēji perpendikulāras simetrijas plāksnes krustojas pa trim otrās pakāpes asīm, bez tam kristalliem ir simetrijas centrs. Tas nozīmē, ka kristalliem piemīt augstākā rombiskās sistēmas simetrija vai ka tie pieder pie rombiskās dipiramīdas klases. Kā 19.zīmējums rāda, kristallus veido sešu tipu plāksnes:  $111$ ,  $011$ ,  $012$ ,  $101$ ,  $010$  un  $001$ . Tātad kristallus veido sešas vienkāršas formas. Tās ir: rombiskā dipiramīda  $\{111\}$ , divas pirmās kārtas rombiskās prizmas  $\{011\}$  un  $\{012\}$ , otrās kārtas rombiskā prizma  $\{101\}$  un pirmais un trešais pinakoīds  $\{010\}$  un  $\{001\}$ .

Kā jau rombiskos kristallus aprakstot atzīmēts, bez

tikko aprakstītām kristallu formām bija arī vēl citas. Tā, piemēram, 3.zīmējumā attēloti kristalli, kuriem stipri attīstījās 111 plāksnes un nākusi vēl klāt 110 plāksne. Pārējās plāksnes (101, 011 un 010) šiem kristalliem trūkst (salīdz. ar 13.sīm.). Dažos kristallu preparātos bija atkal tādi kristalli, kurus bija stipri attīstījās 011 plāksnes uz citu plāksņu rēķina. Šā veida kristalliem trūka 010 un 001 plāksnes. Šie kristalli nebija vairs plāksnītes, bet gan stabili ar rombisku šķērsriegumu.

#### Rentgenografiska izmeklēšana.

Svina fluorida rombiskās modifikācijas reģa konstantes noteicis Ketelārs ar pulverususpūmumiem, lietojot svina chlōrīdu par palīgvielu uspūmumu indicēšanai. Manis pagatavotie rombiskās modifikācijas kristalli deva iespēju izlietot vienkristalla metodi, kas dod labākus un pie tam drošus rezultātus. Tāpēc svina fluorida rombiskai modifikācijai reģa konstantes noteiktas no jauna un vēl daži citi rentgenografiski nosakāmi lielumi.

Precīzijas reģa konstanšu noteikšanu rombiskiem kristalliem parādījis Straumanis un Sauka<sup>1)</sup> darbē par svina chlōrīda precīzijas reģa konstantēm. Autori konstatējuši, ka precīzijas konstanšu noteikšana atkaršjas, pirmkārt, no aprēķinam lietoto interferenču spīduma leņķu lieluma un, otrkārt, no aprēķinam lietoto interferenču kristallografiskiem indekiem. Konstanšu aprēķina pamatē ir Braga formula rombiskiem kristalliem:

---

1) M.Straumanis un J.Sauka, Z.physik. Chem. (B) 51 (1942) 219.

$$\sin \vartheta = \frac{\lambda}{2} \sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}, \text{ kur } \vartheta \text{ ir dotās}$$

interferences spīduma leņķis,  $\lambda$  lietotais viļņa garums,  $a, b, c$  režģa konstantes un  $h, k, l$  Millera indeki. Ja kristalls uzņemšanas laikā rotē, piemēram, ap  $a$  asi, tad, no divām interferencēm  $Ok_1l_1$  un  $Ok_2l_2$  un to spīduma leņķiem  $\vartheta_1$  un  $\vartheta_2$  sastādot divus vienādojumus, var aprēķināt  $b$  un  $c$  konstantes. Pēc  $c$  konstantes eliminēšanas formula  $b$  konstantes aprēķināšanai būs šāda:

$$b = \frac{\lambda}{2} \sqrt{\frac{k_2^2 l_1^2 - k_1^2 l_2^2}{l_1^2 \cos^2 \varphi_2 - l_2^2 \cos^2 \varphi_1}},$$

kur  $\varphi_1$  un  $\varphi_2$  ir spīduma leņķu  $\vartheta_1$  un  $\vartheta_2$  papildleņķi. Tātad rombiskā kristalla triju režģa konstanšu aprēķināšanai nepieciešami divi vienkristalla uzņēmumi ap diviem dažādiem rotācijas ass virzieniem. Kā formula rāda, tad režģa konstantes kļūda atkarējas no leņķu  $\varphi_1$  un  $\varphi_2$  noteikšanas precizitātes. Pie tam rezultāta kļūda būs jo mazāka, jo mazāki būs leņķi  $\varphi$  (maziem leņķiem  $\cos$  maiņa ir maza, salīdzinot ar pašu leņķu maiņu). Tālāk no formulas redzams, ka leņķu  $\cos$  koeficients ir viens interferences indekss kvadrātā. Tāpēc kļūda, ko ievēd ar  $\varphi$  leņķu mērīšanu, attiecīgi palielinās, pie tam jo vairāk, jo lielāks ir kristallografiskais indekss. No šejienes pamatnoteikums precīzu režģu konstanšu noteikšanai ir: ne tikai aprēķinam lietoto interferenču leņķiem jābūt maziem, bet arī interferenču attiecīgajiem indekiem, kas aprēķina formulā ieiet kā koeficienti pie leņķu  $\cos$ , jābūt maziem skaitļiem.

Kā jau minēts, triju režģu konstanšu noteikšanai vajadzīgi divi precīzijas uzņēmumi ap divām dažādām kristallo-

grafiskām asīm. Lai abos šajos vienkristalla uzņēmumos uzņemšanas apstākļi būtu vienādi, lietotajiem kristalliem abos gadījumos jābūt pēc iespējas ar vienādiem izmēriem un kvadrātisku šķērsriezumu. Kā 13.zīmējumā redzams, svina fluorida rombiskie kristalli ir līdzīgi plāksnītēm. Lai no šiem kristalliem pagatavotu uzņēmumiem nepieciešamos preparātus ar vienādiem izmēriem abos virzienos, perpendikulāri rotācijas asij, no izmeklētiem kristalliem nošķelti divi stabili parallēli a un b asīm. Šie abi virzieni, kā no kristallu formas redzams, ir visizdevīgākie preparātu pagatavošanai. Šādi četršķautņaini adatteida kristallīni bija ar sānu izmēriem apmēram 0,065 mm un apmēram dažu mm garumā. Pie kristallu turētāja adatas kristallīni pielīmēti ar mākslīgo sveķu (E l. I.G.Farbenindustrie) šķīdumā acetona, kuŗu priekšrocība, salīdzinot ar šellaku, bija tā, ka kristalla stāvoklis nemainījās, pagatavojot uzņēmumus augstākās temperatūrās termostatā.



20.zīm.  $PbF_2$  rombiskās modifikācijas kristalla preparāts precīzijas uzņēmumam ap [100] asi. 70 x .

a un c precīzijas režģa konstantes noteiktas no vien-

kristalla uzņēmuma ap b asi. Ievērojot precīzijas režģa konstanšu noteikšanas nosacījumus, kā labākais izstarojums uzņēmuma ap šo asi izrādījās CuK $\alpha$ . Te iegūtās pēdējās interferences bija ar lieliem  $\nu$  leņķiem 92,5 un 93,4<sup>5</sup> (jaunos grados) un to indeksi visizdevīgākie (4.0.6 un 5.0.1). Sevišķi izdevīgas šīs interferences bija a konstantes aprēķināšanai, jo viens koeficients pie spīduma leņķa cos te iznāk l<sup>2</sup>. Līdz ar to aprēķināšanas kļūda praktiski atkarējas tikai no otrā leņķa mērīšanas precīzītes. Tā kā pie tam abi  $\nu$  leņķi ir lieli, tad noteiktās a konstantes kļūda ir ļoti maza. Pēc asimetriskās metodes kamerā ievietotā filma izindicēta grafiski ar spriegtā režģa palīdzību. Uzņēmumi izdarīti gaisaūdens termostatā trijās dažādās uzņemšanas laikā konstanti ieturētās temperatūrās. Katrā temperatūrā izdarīti divi paralēluzņēmumi. Lai pamazinātu režģa konstanšu noteikšanas kļūdu, izlietotas ne tikai  $d_1$ , bet arī  $d_2$  līnijas, jo šai gadījumā arī tās bija labi mērīšanas. Kā no 8.tabulas redzams, atsevišķo a konstanšu sakrīšana ir ļoti laba.

Kā jau atzīmēts, no viena vienkristalla uzņēmuma var izrēķināt divas konstantes. Lietojot to pašu uzņēmumu ap b asi un interferences 4.0.6 un 5.0.1, pēc a konstantes eliminēšanas var izrēķināt c konstanti. c konstantei atvasinātā formula ir:

$$c = \frac{\lambda}{2} \sqrt{\frac{h_1^2 l_2^2 - h_2^2 l_1^2}{h_1^2 \cos^2 \varphi_2 - h_2^2 \cos^2 \varphi_1}}$$

Salīdzinot ar a konstantes noteikšanu, abi koeficienti pie leņķu kosīniem šai gadījumā ir samērā lieli (4<sup>2</sup> un 5<sup>2</sup>), tā-

pēc arī noteikšanas kļūda ir daudz lielāka, sevišķi tajos gadījumos, kad šbu leņķu parciālās kļūdas summējas. Uz to norāda arī tabulā sakopotie rezultāti. Atsevišķo  $c$  konstanšu svārstības, salīdzinot tās ar  $a$ , ir samērā lielas. No tabulā sakopotām atsevišķām konstantēm beigās aprēķinātas vidējās.

8.tabula.  $PbF_2$  rombišķās modifikācijas  $a$  un  $c$  reiša konstanšu maina atkarībā no temperatūras.  $CuK\alpha_1$  un  $CuK\alpha_2$  izstarojums. Kristalla rotācijās ass  $[010]$ .

Filmas Nr.	$t^\circ C$		$\varphi^\circ$		$a \text{ \AA}$	$c_1 \text{ \AA}$
			(501)	(406)		
1582	14,8	$\alpha_1$	6,552	7,529	3,89056	7,63578
		$\alpha_2$	4,790	6,076	3,89073	7,63562
1583	14,8	$\alpha_1$	6,534	7,526	3,89054	7,63525
		$\alpha_2$	4,741	6,058	3,89062	7,63473
Vid.:					3,89061	7,63535
1584	36,0	$\alpha_1$	6,841	7,864	3,89307	7,63731
		$\alpha_2$	5,188	6,472	3,89313	7,63774
1585	36,0	$\alpha_1$	6,872	7,889	3,89325	7,63776
		$\alpha_2$	5,195	6,511	3,89338	7,63816
Vid.:					3,89321	7,63774
1587	55,2	$\alpha_1$	7,134	8,183	3,89556	7,63948
		$\alpha_2$	5,552	6,833	3,89546	7,63996
1588	55,2	$\alpha_1$	7,144	8,211	3,89596	7,63850
		$\alpha_2$	5,566	6,835	3,89549	7,64028
Vid.:					3,89562	7,63956

$b$  konstantes noteikšanai izdarīti vienkristalla uzpēmumi ap  $c$  asi (sk. 20.sim.). No visiem iznēģinātiem viļņu garumiem par labāko izrādījās  $CoK$  izstarojums. To-

mēr arī ar šo izsterojumu iegūto pēdējo interferenču apduma leņķi  $\varphi$  ne visai noderēja precīzijas noteikšanai, jo bija samērā mazi (85,94, 80,98, 78,92<sup>6</sup>). Interferenču indeksi, tāpat kā iepriekš, noteikti grafiski ar apgriestā režģa palīdzību. Tikai šai gadījumā noteikšana bija grūtāka, jo vienam apduma leņķim varēja piedēvēt vairākus dažādus indeksus. Viennozīmīga indeksu noteikšana bija iespējama tikai, iepriekš nosēkot visu interferenču izsišanas likumību. Indeksi interferencēm, no kurām aprēķināta  $b$  konstante, nebija izdevīgi. Koeficienti pie leņķu kosīniem te iznāca lieli ( $8^2$ ,  $6^2$  un  $4^2$ ). Lai arī šai gadījumā iegūtu pēc iespējas precīzāku režģa konstanti, rēķināšanai izlietotas vairākas interferences (piecas). Kombinējot pa divām interferencēm kopā, iegūti vairāki  $b$  konstantes skaitliskie lielumi, no kuriem ņemts vidējais (sk. 9.tabulu). Tādā kārtā konstantes kļūde tika stipri samazināta.  $d_2$  līnijas šajos uzņēmumos nevarēja izmantot, jo tās bija slikti mērijamas.

Tāpat kā no uzņēmuma ap  $b$  asi varēja aprēķināt divas konstantes  $a$  un  $c(c_1)$ , tā arī šai gadījumā no uzņēmuma ap  $a$  asi var aprēķināt konstantes  $b$  un  $c(c_2)$ . No šejienes izriet, ka no diviem vienkristalla uzņēmumiem ap dažādām kristalla rotācijas asīm vienu un to pašu režģa konstanti var aprēķināt divas reizes. Šiem abiem konstantes skaitliskajiem lielumiem vajadzētu būt vienādiem. Vismaz starpībai nevajadzētu būt lielākai par noteikšanas kļūdu. Kā no 8. un 9.tabulas redzams, difference starp konstantēm, kas aprēķinātas no dažādiem rotācijas uzņēmumiem, ir daudz lielāka (trešajās decimālsīkās), nekā tā būtu sagaidāma, ievērojot atsevišķo konstanšu noteikšanas kļūdas. Līdz ar to režģa

9.tabula.  $b$  un  $c$  konstanšu maiņa atkarībā no temperatūras. Cēklis izstarojums. Kristāla rotācijas ass  $[100]$ . Tabulā izdarītie mērījumi: 1 ir interference 056, 2 - 028, 3 - 064, 4 - 018, 5 - 046. Atbilstošie interferenču  $\varphi$  leņķi atrodami no tiem pašiem skaitļiem 1-5.

Filmas Nr.	$t^{\circ}\text{C}$	hkl	$\varphi^{\circ}$	Kombinācijas	$b \text{ \AA}$	$c_2 \text{ \AA}$
1624	14,8	1	10,243	1 - 2	6,42724	7,63478
		2	14,058	1 - 3	6,42547	
		3	19,018	2 - 3	6,42597	
		4	21,075	1 - 4		7,63391
		5	29,435	2 - 4		7,63365
				4 - 5		7,63398
1625	14,8	1	10,233	1 - 2	6,42717	7,63452
		2	14,048	1 - 3	6,42520	
		3	19,011	2 - 3	6,42578	
		4	21,059	1 - 4		7,63324
		5	29,408	2 - 4		7,63285
				4 - 5		7,63358
			Vid.:	6,42614	7,63381	
1627	36,0	1	10,429	1 - 2	6,43223	7,63627
		2	14,126	1 - 3	6,43073	
		3	19,140	2 - 3	6,43061	
		4	21,116	1 - 4		7,63552
		5	29,481	2 - 4		7,63528
				4 - 5		7,63562
1628	36,0	1	10,453	1 - 2	6,43214	7,63728
		2	14,160	1 - 3	6,43040	
		3	19,169	2 - 3	6,43090	
		4	21,128	1 - 4		7,63602
		5	29,499	2 - 4		7,63562
				4 - 5		7,63603
			Vid.:	6,43117	7,63596	
1621	55,2	1	10,624	1 - 2	6,43463	7,63795
		2	14,201	1 - 3	6,43743	
		3	19,268	2 - 3	6,43543	
		4	21,169	1 - 4		7,63763
		5	29,543	2 - 4		7,63753
				4 - 5		7,63772
1622	55,2	1	10,616	1 - 2	6,43687	7,63826
		2	14,210	1 - 3	6,43487	
		3	19,270	2 - 3	6,43545	
		4	21,176	1 - 4		7,63795
		5	29,535	2 - 4		7,63785
				4 - 5		7,63804
			Vid.:	6,43578	7,63787	



konstanšu noteikšana rombiskiem kristalliem līdz trešai vai ceturtaī decimālsīmei paliek nenoteikta, kā to jau agrāk atzīmējuši Straumenis un Sauka<sup>1)</sup>. Izplēšanās koeficientu aprēķināšanai turpretim var izlietot no abiem virzieniem aprēķinātās konstantes. Tos ietekmē tikai konstanšu kļūda, kas atkaršjas no leņķu mērīšanas precizitātes, bet ne pašu konstanšu absolūtais lielums. To apstiprina no abām c reģģ konstantēm aprēķinātie izplēšanās koeficienti.

Tā kā c konstantei, kas aprēķināta no [010] virsiena ( $\alpha_1$ ), ir daudz mazāka noteikšanas kļūda nekā konstantei no [100] virsiena ( $\alpha_2$ ), tad visos turpmākajos aprēķinos tā ( $\alpha_1$ ) ir pieņemta par pamatkonstanti.

Iegūtās reģģ konstantes dažādās temperstūrās dod iespju aprēķināt kristalla lineāros izplēšanās koeficientus visos trijos kristallografisko asu virzienos. Aprēķinam izlietota formula, pēc kuras jau aprēķināts lineārais izplēšanās koeficients kubiskai modifikācijai. a un b asu virzieniem izplēšanās koeficienti sakopoti 10.tabulģ.

10.tabula. Rombiskģ PbF<sub>2</sub> lineārie izplēšanās koeficienti a un b asu virzienos ( $\alpha_1$  un  $\alpha_2$ ).

Temp.	$\Delta t$	a vid.ģ	$\Delta a$	$\alpha_1 10^{-6}$	b vid.ģ	$\Delta b$	$\alpha_2 10^{-6}$
14,8		3,89061			6,42614		
36,0	21,2	3,89321	0,00260	31,5	6,43117	0,00503	36,9
55,2	19,2	3,89562	0,00241	32,2	6,43578	0,00461	37,3

Katra temperstūras diference dod vienu izplēšanās koeficientu. Šo atseviģko koeficientu labģ saskaņģšana norģda uz

1) Sk. 40.lappuses vģri.

konstanšu noteikšanas precizitāti.

o ass virzienam, kā jau atzīmēts, var aprēķināt divus izplēšanās koeficientus, izlietojot  $\alpha_1$  un  $\alpha_2$  konstantes. Tie atrodami 11. tabulā.

11. tabula. Rombiskā  $PbF_2$  lineārais izplēšanās koeficients o ass virzienā ( $\alpha_3$ ).

Temp.	$\Delta t$	$\alpha_1$ vid. no [010]	$\Delta \alpha_1$	$\alpha_3 \cdot 10^{-6}$	$\alpha_2$ vid. no [100]	$\Delta \alpha_2$	$\alpha_3 \cdot 10^{-6}$
14,8	21,2	7,63535	0,00239	14,8	7,63381	0,00215	13,3
36,0	19,2	7,63774	0,00182	12,4	7,63596	0,00191	13,0
55,2		7,63956			7,63787		
				Vid.: 13,6			Vid.: 13,2

Kā no tabulas redzams, abi šie koeficienti saskan ļoti labi. Tas apstiprina agrāk izteikto secinājumu pareizumu attiecībā uz režģa konstantēm, kas aprēķinātas no diviem dažādiem virzieniem. Tā kā izplēšanās koeficients  $13,6 \cdot 10^{-6}$  ir aprēķināts no konstantes, kurai ir mazāka noteikšanas kļūda, tad tas ir pieņemts par precīzāko un izlietots tālākajiem aprēķiniem. Vidējie izplēšanās koeficienti visu triju asu virzieniem (paralēli asīm) līdz ar to ir:

$$a - 31,9 \cdot 10^{-6}, \quad b - 37,1 \cdot 10^{-6} \quad \text{un} \quad c - 13,6 \cdot 10^{-6}.$$

No iegūtiem lineāriem koeficientiem tālāk var aprēķināt kristāla telpisko izplēšanās koeficientu pēc formulas:

$$\beta = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 0,000826.$$

Iegūtais skaitlis attiecināms uz temperatūras intervālu starp  $15^\circ$  un  $55^\circ C$ .

Pieņemot, ka visu triju asu virzienos aprēķināto izplēšanās koeficientu atkarība no temperatūras ir lineāra, iegū-

tās režģa konstantes var reducēt līdz parasti lietojamām temperatūrām 18°, 20° un 25°C. Vispirms dažādās temperatūrās iegūtās režģa konstantes reducētas līdz 18°. Rezultāti atrodami 12.tabulā.

12.tabula. Rombiskā PbF<sub>2</sub> režģa konstantes reducētas līdz 18°C.

$$a_1 = 31,9 \cdot 10^{-6}, \quad a_2 = 37,1 \cdot 10^{-6}, \quad a_3 = 13,6 \cdot 10^{-6}.$$

Temp.	a Å	a 18°	b Å	b 18°	c Å	c 18°
14,8	3,89061	3,89101	6,42614	6,42690	7,63535	7,63600
36,0	3,89321	3,89096	6,43117	6,42687	7,63774	7,63586
55,2	3,89562	3,89098	6,43578	6,42690	7,63956	7,63569

Vid. :  $a_{18} = 3,89098 \pm 0,00005 \text{ Å}$      $b_{18} = 6,42689 \pm 0,00002 \text{ Å}$      $c_{18} = 7,63585 \pm 0,00031 \text{ Å}$

No tabulas kļūst redzama režģa konstanšu noteikšanas precizitāte. Aprēķinot konstantes pārējām temperatūrām, da-

13.tabula. PbF<sub>2</sub> a, b un c konstanšu vidējās vērtības, attiecība a:b:c, mola tilpums (Å<sup>3</sup>) un rentgenogrāfiskais blīvums.

	18°C	20°C	25°C
Kon- a	3,89098	3,89123	3,89186
stan- b	6,42689	6,42737	6,42854
tes c	7,63585	7,63607	7,63658
a:b:c	0,6054:1:1,1881	0,6054:1:1,1881	0,6054:1:1,1879
Mola tilp.	47,738	47,745	47,765
Rentgenblī- vums	8,4758	8,4746	8,4711

bū 13.tabulā sakopotos skaitļus. Tādi atrodami arī dati par mola tilpumu, rentgenogrāfisko blīvumu, kā arī no režģ-

Ja konstantēm izrēķinātu kristallografisko asu attiekumi. Ievērojot jau atzīmēto nenoteiktību reāģa konstanšu absolūtajos lielumos (sākot ar trešo decimālsīmi), konstantes nav koriģētas uz spīduma leņķu laušanu.

Rombiskā svina fluorīda īpatnējo svaru noteicis Šūmanis. Noteikšanai viņš izlietojis svina fluorīdu, kas bijis pagatavots no svina hidroksīda un fluorūdeņradzskābes. Iegūtais skaitlis ir 8,369 (24°C). Kāu Ketelārs atzīmējis, ka rombiskajā svina fluorīdā bieži kā piemaisījums ir kubiskā modifikācija, par ko viegli var pārliicināties ar pulveruspēmumiem. Ar to Ketelārs arī izskaidro literatūrā atrodamo (modifikācija nav minēta) stipri zemāko īpatnējo svaru 8,24 (kubiskajam 7,750). Viņa izrēķinātais rentgenogrāfiskais īpatnējais svars rombiskajai modifikācijai ir 8,75. Ja ievēro to, ka mazus vienas modifikācijas piejaukumus otrai rentgenogrāfiski grūti noteikt, kļūst saprotama no šādiem preparātiem iegūto rezultātu neprecizitāte. Ievērojot teikto, tāpēc ir izlietota iespēja noteikt īpatnējo svaru rombiskiem svina fluorīda kristalliem. Īpatnējais svars noteikšanai kristalli izlasīti zem mikroskopa un sābersti sēhāta pietipā. Noteikšana izdarīta piknometrā 25° temperatūrā, lietojot par uzpildāmo šķidrumu brōmbenzolu. Iegūtie skaitļi redzami tabulā.

Vielas iesvars.	Izspiestā brōm- benzola svars.	$d_{25}$
1,4166	0,2501	8,437
1,3234	0,2332	8,453

Vid.: 8,445

Labāka pārskats iegūšanai par literatūrā atrodamiem un ta-

gad noteiktiem skaitļiem rombiskajam svina fluorīdam visi tie sakopoti tabulā:

	Reģa konstantes.	Īpatnējais sv.	Rentgenograf.blīv.	Molekulu sk. elementārūnā.
Noteikts rombiskās modifikācijas kristāliem	a 3,89098 18°C b 6,42689 c 7,63585	8,445 25 <sup>o</sup> t.	8,471 25 <sup>o</sup> t.	3,988
Noteicis Ketelāra	a 3,80 ± 0,01 Å b 6,41 ± 0,02 Å c 7,61 ± 0,03 Å	-	8,75	3,76 aprēķ. no Īp.sv. 8,24
Noteicis Sūmanis	-	8,369	-	-

Apskatot sakopotos datus, redzams, ka Ketelāra noteiktās b un c reģa konstantes saskan, ūdoto kļūdu robežās, ar tagad noteiktajām. Starpība ir vienīgi a konstantē, kurā pārsniedz ūdoto kļūdu. Sūmana nedaudz mazāks Īpatnējais svars īskaidrojams ar kubiskās modifikācijas piemaisījumiem. Ievērojot to, ka Ketelāra noteiktā a konstante ir mazāka nekā tagad noteiktā, viegli arī saprotams Ketelāra lielais rentgenografiskais blīvums. Ņemot vērā, ka konstantes noteiktas ar vienkristāla un asimetrisko metodi, tagad dabūtie lielumi jāūskata par pareizākiem. To apstiprina arī eksperimentāli noteiktā un rentgenografiskā Īpatnējā svara salīdzinājumi. Saskaņa te ir ļoti laba. Rentgenografiskais blīvums ir nedaudz (0,02) lielāks par parasto blīvumu, kas arī saprotams, jo pat ar visrūpīgāko evakuāciju nekā neīsdodas pilnīgi īzdalīt visu noteicēmajā vielā īeslēgto gaisu. Līdzīga starpība (0,02) piknometrā noteiktā un rentgenografiskā Īpatnējā svara starpā bija arī kubiskajai

modifikācijai. Arī izrēķinātais molekulu skaits elementāršūnā - 3,988, salīdzinot ar Ketelāra 3,76, ir pierādījums, ka iegūtie skaitļi ir precīzāki. 13.tabulā ir atzīmēta kristallografisko asu attiecība, kas izrēķināta no noteiktajām režģa konstantēm. Salīdzinot šo asu attiecību ar to, kas iegūta, izmērijot kristallus ar divriņķu refleksijs goniometru (0,6054 : 1 : 1,1882), redzams pilnīga šo abu rezultātu saskanēšana, kaut arī noteikšanas veids bija tik dažāds, lai gan būtībā vienāds (vienā gadījumā mērīti gaismas stars, otrā - rentgenstara epiduma leņķi no kristalla plāksnēm). Tas ir vēl viens precizitātes apstiprinājums šiem skaitļiem, kas iegūti, mērijot svina fluorida rombiskās modifikācijas kristallus.

Rombiskā svina fluorida struktūra nav pilnīgi noteikta. No pulveruzspēmumiem Ketelārs konstatēja lielu līdzību ar svina chlōrīdu un brōmīdu. Šo līdzību Ketelārs pierādījis, salīdzinot svina chlōrīda un rombiskā svina fluorida interferences. No viņa darba izriet, ka refleksiem no vienādām plāksnēm ir arī apmēram vienādas intensitātes. No tā Ketelārs secina, ka rombiskais svina fluorīds ir izomorfs svina chlōrīdam un brōmīdam. Tāpēc, apskatot svina fluorida rombiskās modifikācijas kristallu struktūru, Ketelārs norāda, ka tā ir tāda pati kā svina brōmīdam, kuru noteicis N i v e n k a m p s (Nieuwenkamp) un B i j v o e t s (Bijvoet)<sup>1)</sup>. Darba beigās Ketelārs tomēr atzīmē, ka pieņemtā struktūra nesaskan ar parastajiem uzskatiem par atomu caurmēriem un anjōnu polā-

1) W.Nieuwenkamp u. J.M.Bijvoet, Z. Krist. 84, 49. 1933.

risēciju. Secinājumus par kristāla struktūru Ketelērs pamatojis ar pulveruzpēmumiem, bet, kā zināms, mazāk simetrisku vielu pulveruzpēmumi bieži var novest pie kļūdām. Jaun daļas tīri fizikālas īpašības, kā, piemēram, izcilsais īpatnējais svars svina halogenīdu starpā, tāpat arī diezgan lielā starpība fluora un brōma iōnu rādijos ( $F^{-}-1,33 \text{ \AA}$ ,  $Br^{-}-1,96 \text{ \AA}$ ) vēl vairāk norāda uz iespēju, ka to struktūras nav līdzīgas. Ievērojot visu to, bija pamatots dažu kristālu struktūrai svarīgu datu noteikšana svina fluorīdam un to salīdzināšana ar svina brōmīda datiem. No tās varētu spriest, cik tuvu uzbūvē svina fluorīds ir svina brōmīdam. Tas isdarīts, salīdzinot svina brōmīda un rombiskā svina fluorīda translācijas un telpiskās grupas.

Translācijas grupe noteikta ar vienkristāla uzpēmumiem ap saliktiem virzieniem. Uzpēmumam ap  $[011]$  pirmās slāņu līnijas atstatums bija  $5,3 \text{ mm}$ . Izrēķinot no tās režģa konstanti (identitātes periodu)  $[011]$  virzienā pēc formulas

$$l = \frac{n \cdot \lambda}{\sin \mu}, \text{ kur } \lambda \text{ lietotais viļņa}$$

garums,  $n$  slāņu līnijas Nr. pēc kārtas (1, 2, 3...) un

$$\text{tg } \mu = \frac{\text{sl.līn.atst.}}{\text{kameras rādijs}},$$

dabū skaitli 9,5. No režģa konstantēm izrēķinātais identitātes periods šai virzienā ( $b^2 + c^2$ ) ir  $9,98 \text{ \AA}$ . Abas iegūtās konstantes kļūdu robežās saskan, tātad 100 plāksne nav centrēta. Līdzīgi pārbaudīta 010 plāksne. Iegūtā konstante no slāņu līniju atstatumiem ir  $4,3 \text{ \AA}$ . Aprēķinātais identitātes periods no režģa konstantēm šai virzienā ( $[101]$ ) ir  $8,57 \text{ \AA}$  ( $a^2 + c^2$ ). Šeit tātad no uzpēmuma iegūtā konstante ir divas reizes mazāka nekā aprē-

kinētā. Tātad 010 plāksnes diagonāles vidū ir vēl viens identisks atoms. Šie konstatējumi, ka 010 plāksne ir centrēta, bet 100 ne, viennozīmīgi nosaka translācijas grupu; tāpēc arī ir lieki pārbaudīt vēl 001 plāksni un telpisko diagonāli. Noteiktās translācijas grupas apzīmējums būs B (010 plāksnes centrētas).

Kristalla telpiskās grupas noteikšanai nepieciešams ieviest interferenču izdaišanas likumību. Tā noteikta pēc Straumana<sup>1)</sup> papēmiens grafiski ar apgriesto režģu palīdzību. Apgriestie režģi simēti: uzņēmumam ap [100] ekvatora un pirmajai slāņu līnijai, uzņēmumam ap [010] ekvatora un pirmajai un otrai slāņu līnijai, uzņēmumam ap [001] ekvatora un pirmajai slāņu līnijai. Kā zināms, visu izdarīto uzņēmumu slāņu līniju apgriestos režģus konstruēt nav nepieciešams. Šai gadījumā tie simēti, lai būtu kontrole par noteikto izdaišanas likumu pareizumu. [100] virziens ekvatorlīnijas apgriestais režģis rādīja, ka ir šādas interferences: 012, 022, 032, 014, 024 utt., tāpat interferences 020, 040, 002, 004 utt. No šejienes interferenču indekšu likumība redzama: interferences ar

indekiem  $0\ k\ l$  ir, ja  $l = 2n$  ( $2n$  - pāra skaitlis),

"  $0\ k\ 0$  " , "  $k = 2n$ ,

"  $0\ 0\ l$  " , "  $l = 2n$ .

[010] virziens ekvatorlīnijā bija šādas interferences: 101, 103, 105, 202, 204, 301, 303 utt., 200, 400, 002, 004, 006 utt. Attiecīgais izdaišanu likums būs:

interferences ar indekiem  $h\ 0\ l$  ir, ja  $h + l = 2n$ ,

" " "  $h\ 0\ 0$  " , "  $h = 2n$ ,

" " "  $0\ 0\ l$  " , "  $l = 2n$ .

1) M. Straumanis, Z. Krist., (A) 104. 18 (1942).



Apgriestais režģis no [001] virziens ekvātorlīnijas rādīja, ka ir šādas interferences: 220, 420, 240, 260 utt., 200, 400, 020, 040, 060 utt. Attiecīgais interferenču izdzīšanas likums būs:

interferences ar indekiem  $h\ k\ 0$  ir, ja  $h = 2n$  un  $k = 2n$ ,  
" " "  $h\ 0\ 0$  " , "  $h = 2n$  un  
" " "  $0\ k\ 0$  " , "  $k = 2n$ .

[100], [010] un [001] virzienu pirmās slāņu līnijas un [010] virziens otrā slāņu līnija rādīja, ka uzņēmumos ir šādas interferences ar indekiem  $h\ k\ l$ : 111, 121, 113, 123, 212, 214, 311, 313, 224, 226, 321, 131, 151, 351 utt.

No šejienes uzņēmumu slāņu līniju interferencēm attiecīgais likums viegli saskatāms: interferences ar indekiem  $h\ k\ l$  ir, ja  $h + l = 2n$ .

Atsevišķos likumus no visiem apgrieztiem režģiem kopā savēlot, dabū:

interferences ar indekiem  $h\ k\ l$  ir, ja  $h + l = 2n$ ,  
" " "  $h\ k\ 0$  " , "  $h = 2n$  un  $k = 2n$ ,  
" " "  $h\ 0\ l$  " , "  $h + l = 2n$ ,  
" " "  $0\ k\ l$  " , "  $l = 2n$ ,  
" " "  $h\ 0\ 0$  " , "  $h = 2n$ ,  
" " "  $0\ k\ 0$  " , "  $k = 2n$ ,  
" " "  $0\ 0\ l$  " , "  $l = 2n$ .

Internacionālās tabulās<sup>1)</sup> rombiskās sistēmas telpisko grupu sprakstam lietots tikai bezē centrēta (0) translācijas grupa, t.i. tāda rombiskās sistēmas translācijas grupa, kad 001 plāksņu centrā atrodas identisks atoms. Tā

1) Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen. Gebrüder Borntraeger, Berlin, 1935.

kā rombiskajam svina fluorīdam iznāk centrēta 010 plāksne (translācijas grupa B), tad, lai dabūtu tabulās lietoto translācijas grupu C (lai iznāktu centrēta 001 plāksne), b un c asis savā starpā jāsamaina. Izdzišanas likumus no šādi pieņemtiem asu virzieniem var salīdzināt ar tiem, kuri atzīmēti pie katra atsevišķa telpiskās grupas apraksta; tas dod zināmu ērtību.

Liekot b ass vietā c un otrādi, interferenču izdzišanas likumus dabū šādā veidā:

interferences ar indekiem h k l ir, ja  $h + k = 2n$ ,

" " " h k 0 " , "  $h + k = 2n$ ,

" " " h 0 l " , "  $h = 2n$  un  $l = 2n$ ,

" " " 0 k l " , "  $k = 2n$ .

Pārējie likumi interferencēm ar indekiem h 0 0, 0 k 0 un 0 0 l paliek nemainīgi. No interferenču izdzišanas likumiem, ievērojot to, ka kristalls pieder pie rombiskās dipiramīdas klases, pēc internacionālām tabulām viennozīmīgi iznāk, ka telpiskā grupa ir  $D_{2h}^{17}$ .

Iegūto rezultātu salīdzināšanai jāatzīmē tie dati, kurus ieguvuši Nivenkamps ar Bijvötu svina brōmīdam. Pēc viņu noteiktās svina brōmīda struktūras tam ir primitīvā translācijas grupa un tas pieder pie  $D_{2h}^{16}$  telpiskās grupas. Tātad svina fluorīdam un brōmīdam ir pavisam dažādas translācijas un telpiskās grupas. No tā, pretēji Ketelāram, jāpieņem, ka svina fluorīdam būs citāda uzbūve nekā brōmīdam un chlōrīdam. Dažādās translācijas un telpiskās grupas rāda, ka svina fluorīdam atomi nevar novietoties tādās pašās pozīcijās kā svina brōmīdam.

Kā no Ketelāra darba redzams, pulveruzņēmumu izindī-

cēšana nav bijusi pilnīgi pareiza. Tā, piemēram, viņš at-  
sīmē interferenci  $11\bar{4}$ , kuŗa pēc astrastā interferenču iz-  
dzišanas likuma  $hkl$  interferencēm nav iespējama ( $h + l \neq 2n$ ).  
Ievērojot pulveruζūņņmumu izindicēšanas grūtības, šāda veida  
kļūdas ir viegli saprotamas. No šejienes arī ir saprotams,  
ka vēl vieglāk var kļūdities attiecoties uz kristalla struk-  
tūru, ja nezina noteikti nedz translācijas, nedz telpiskās  
grupas.

Svina fluorīda struktūra tālāk nav pētīta, jo tas iz-  
ietu ārpus nospraustā darba plāna. Rombiskā svina fluorīda  
struktūras noteikšana paredzēta nākotnē kā atsevišķs darbs.

S v i n a   f l u o r ī d a   u n   s v i n a  
n i t r ā t a   j a u k t i e   k r i s t a l l i .

Aprakstot iegūtos kristallu preparātus, bija atzīmēts,  
ka starp kristalliem, bez kubiskās un rombiskās modifikāci-  
jas, ir vēl īpatnējas sešstūrainas plāksnītes (sk. 5.zīm.).  
Līdzšinējos darbos par svina fluorīdu nebija ziņu, ka ek-  
sistētu vēl kāda cita modifikācija, izņemot kubisko un rom-  
bisko (ja neskaita Kolderupa aizrādījumu, ka viņš iegūtie  
svina fluorīda kristalli varētu būt heksagonāli). Tā kā  
kristalli pēc savām īpašībām un ārējās formas nelīdzinājās  
ne kubiskajai, ne rombiskajai svina fluorīda modifikācijai,  
tač pašā darba sākumā izdarītais mēģinājums (izkarsētu seš-  
stūrainso kristallu pulveruζūņņmums deva kubiskā svina fluo-  
rīda diagrammu) it kā apstiprināja, ka sešstūrainās plāk-  
snītes ir jauna svina fluorīda modifikācija. Zināms ietek-

ne te bija arī Kolderupe sizrādījumam, ka svina fluorīda varētu būt arī heksagonāls, jo kristalli bija sešstūrainsi. Par visu to tomēr vajadzēja vēl pārliicināties, izdarot ķīmisko analīzi.

Ievērojot mazos vielas daudzumus, sešstūrainsajos kristallos noteikts sākumā tikai svina saturs. Analīžu rezultāti sakopoti tabulā:

Iesvars.	Analizē atrasts.	Vidējī.
0,0620	80,01 %	
0,1075	79,96 %	80,07 % Pb
0,1100	80,25 %	

Kā šie rezultāti rāda, tad svina šajos kristallos ir par 4,9% mazāk nekā tīrā svina fluorīdā (84,50%). Ievērojot, ka svina noteikšanas metode (ar chlōrpārkābi un sērskābi) bija jau pārbaudīta, tāpat arī, ka analizējamais materiāls bija zem mikroskopa izlasīti kristalli, iznākumu nevarēja spāaubīt: sešstūrains plāksnītes nebija tīrs svina fluorīds. Līdz ar to arī atkrita doma, ka šie kristalli būtu kāda jauna, līdz šim vēl nepazīstama svina fluorīda modifikācija. Šis gadījums rāda, ar kādu kritiku jāpieiet rentgenografiskiem datiem, ja tos izmanto vielu identificēšanai (sākumā izdarīta pulveruzspēmumi).

Dabiski radās jautājums, kas šie kristalli ir? Tā kā tie bija iegūti ar difūziju no amonija fluorīda un svina nitrāta, tad skaidrs, ka bez šīm vielām nekas cits tanis nevarēja būt. Kvalitatīva ķīmiska kristallu pārbaude rādīja, ka tanis lielā daudzumā ir fluors. Tālāk tika pārbaudīts, vai kristallos nav ūdens. Ievērojot mazos vielas dau-

dzumus, tas izdarīts šādi: daži decimiligrammi kristallu iekausēti 4-5 cm garš stikls caurītē, pēc tam caurītes viens gals, kur atradās kristalli, viegli sakarsēts. Tūlīt uz caurītes aukstajām sienīņām kondensējās nelieli ūdens pilieni, un viss caurīte piepildījās ar brūniem garaiņiem. Caurītē radušos slāpekļa dioksīdu viegli varēja pierādīt ar pilienu konc. sērskābes, kurā izšķīdināts difenilamīns. Tātad kristallābes svins un fluors bija arī vēl  $\text{NO}_2$  un ūdens. Tālāk karsējot, līdz kristallu sakušanai nekādas citas pārmaiņas nevarēja novērot.

Lai noteiktu, kādā attiecībā atrastās vielas kristallos ir, bija nepieciešama pilna kristallu kvantitatīvā analīze. Tā kā svins kristallos jau bija noteikts, tad vajadzēja noteikt vismaz vēl divas no atrastajām sastāvdaļām ( $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_2$  vai  $\text{H}_2\text{O}$ ). Šo sastāvdaļu noteikšana, ievērojot vielas nelielos daudzumus, ir diezgan grūta. Te vēl bija jāņem vērā, ka divu pēdējo sastāvdaļu saturs ( $\text{NO}_2$  un  $\text{H}_2\text{O}$ ) kristallos nebija liels. Tā kā analīzei kristallu nebija pietiekamā daudzumā, tad šāda analīze pagaidām bija jāatmet. Lai tomēr vismaz aptuveni iegūtu skaidrību par kristallu savādo sastāvu, mēģināts izdarīt kristallu sastāva noteikšanu netieši. Vispirms lietotas tādas noteikšanas metodes, kas nepatērēja daudz vielas un deva drošus rezultātus. Tādas bija svins un karsēšanas zuduma noteikšanas. No šiem datiem, kā tālāk parādīts, netieši aprēķināts kristallu sastāvs.

No kristallu karsēšanas mēģinājuma rezultātiem jāpieņem, ka kristallu sastāvā ir svins fluorīds, svins nitrāts un ūdens. Tādēļ gadījumā karsēšanas zudums ir  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$  un  $\text{O}_2$ .

Pēc izkarsēšanas (ap  $700^{\circ}$ ) atlikumā ir svina fluorīds un svina oksīds (PbO). Norādījums, ka kristallos ir svina nitrāts, bija vieglā  $\text{NO}_2$  atdalīšanās karsējot. Atlikumā pēc karsēšanas noteikts svina daudzums. Karsēšanas zudums un svina noteikšanas iznākums izkarsēto kristallu atlikumā saņemti tabulā:

Iesvars.	Karsēšanas zudums.	Pb daudzums karsēto kristallu atlikumā.
0,0185	5,95%	85,44 %
0,1830	6,07%	85,56 %

Kopā ar iepriekšējo svina noteikšanu kristallos, sastāva aprēķināšanai bija šādi dati:

Tīrā $\text{PbF}_2$	Pb%	84,50
Sešstūrīnās plāksnītēs	"	80,07
Izkarsētā atlikumā ( $\text{PbF}_2, \text{PbO}$ )	"	85,50
Karsēšanas zudums % ( $\text{H}_2\text{O}, \text{NO}_2, \text{O}_2$ )		6,01.

No šiem datiem var izveidot divus vienādojumus ar diviem nezināmiem, kurus, pēc viena nezināmā izslēgšanas, viegli var atrisināt. Aprēķinot svina nitrāta un ūdens daudzumus uz vienu grāmmolekulu svina fluorīda, iegūtais kristallu sastāvs iznāk šāds:  $\text{PbF}_2 \cdot 0,160 \text{ Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0,125 \text{ H}_2\text{O}$ . Aprēķinot šādam kristallu sastāvam svina daudzumu un karsēšanas zudumu, dabū šādus skaitļus:

Pb	- 80,01 %
Karsēšanas zudums	- 6,49 %

Ievērojot netiešo noteikšanu, šis starpības ir pieņemamas. Pārrēķinot procentos, kristallu sastāvs iznāk šāds:

$\text{PbF}_2$	81,66 %
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	17,59 %
$\text{H}_2\text{O}$	0,75 %

KĒ no iegūtajiem rezultātiem redzams, atrastais kristallu sastāvs ir diezgan savāds. Šo sastāvu nevar izteikt ar kādu vienu ķīmisku formulu. Ka te nav viens ķīmisks savienojums, rāda tas, ka, nogulsnējot svina fluorīdu no svina nitrāta ar amonija fluorīdu, vielu ar līdzīgu sastāvu atrastajam neizdevās iegūt. Ar lielāko rūpību nogulsnētā tīrā svina fluorīda pulverī nevarēja pierādīt  $\text{NO}_3$  grupas klātni. No iegūtajiem rezultātiem ir jāpieņem, ka, kristalliem augot, daļa kristallu uzņem sevī svina nitrātu un ūdeni, t.i. tie rodas jaukti kristalli.

Ievērojot kristallu sastāvu, to īpatnējam svaram vajadzētu būt mazākam par kubiskās un rombiskās modifikācijas īpatnējo svaru. Nosakot kristalliem īpatnējo svaru piknometrā ar brōmbenzolu 25° temperatūrā, iegūti šādi skaitļi:

7,028, 6,969, 7,030,

vai vidēji 7,009. Salīdzinot ar kubiskā un rombiskā svina fluorīda īpatnējiem svariem (7,750 un 8,445), tas tiešām ir jūtami mazāks. Aprēķinot kristalliem īpatnējo svaru no to atsevišķo sastāvdaļu īpatnējiem svariem ( $\text{PbF}_2$  - 8,445,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  - 4,41), dabū skaitli 6,94, kas ir ļoti tuvs eksperimentāli noteiktajam. Tas būtu zināms apstiprinājums kristallu atrastajam sastāvam.<sup>1)</sup>

---

1) V.Štēls, Pētījumi par ternāro sistēmu  $\text{Zn Hg}(\text{CNS})_4$  -  $\text{Cd Hg}(\text{CNS})_4$  -  $\text{Co Hg}(\text{CNS})_4$ . Mašīnrakstā, 27.lpp.1942.g.

Pētījamie kristalli ar savu formu atgādināja heksagonālas plāksnītes (sk. 5.zīm.). Iespējamo piederību heksagonālai kristallu sistēmai apstiprināja arī izdarītie leņķu mērījumi zem mikroskopa. Šo mērījumu rezultāti sakopoti tabulā:

Kristalls.	L e ņ ģ i			
	1	2	3	4
a	119,6°	119,7°	120,3°	-
b	121,7°	119,3°	119,6°	120,5°
c	121,2°	120,5°	119,5°	-
d	120,4°	120,4°	120,5°	-

Tās kā starp kristalliem grūti bija atrast tādus, kuriem pilnīgi pareizi būtu izveidotas visas sešas plāksnes, tad arī mērīto leņķu skaits tabulā ir mazāks par 6. Kā redzams, leņķi ir tuvi 120°. Tātad pēc šiem leņķu mērījumiem kristalle varētu piederēt pie heksagonālās vai arī trigonālās sistēmas.

Tālākā gaita kristallu izpētīšanā bija vienkristalla rentgenusņēmumi ap trim, kristallam raksturīgākiem, virzieniem (ap heksagonālo asi un divām savstarpēji perpendikulārām diagonālēm). Tās bija parastās heksagonāla kristalla assis ( $a$ ,  $b = a\sqrt{3}$ ,  $c$ ). Usņēmumi ap diagonālo asi I un II atšvokli bija pilnīgi normāli ar labi izveidotām slāņu līnijām. No šiem usņēmumiem pēc slāņu līniju attālumiem aprēķinātās režģa konstantes bija:

$$a = 4,25 \text{ \AA}, \quad b = 7,35 \text{ \AA}.$$

Kā viegli var pārliccināties, tās atbilst heksagonālo asu attiecībai. Pareizinot  $a$  konstanti ar 3, dabū skaitli

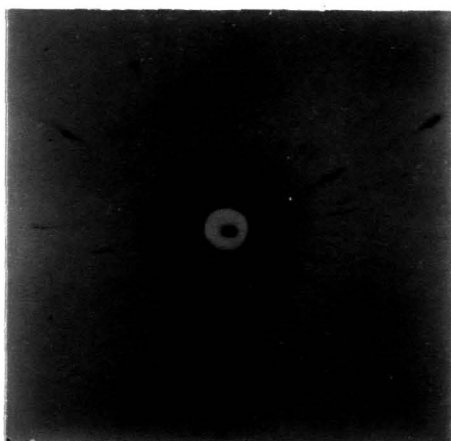


7,36. Ļoti uzmanīgi aplūkojot rotācijas uzņēmumus ap a asi, starp ekvātoru un I slāņu līniju varēja saskatīt vēl divas ārkārtīgi vājas slāņu līnijas (sevišķi ieejošā stara apkārtnē). Atsevišķas interferences slāņu līniju vājuma dēļ nebija izšķiramas. Izmērijot tās, reģa konstantei a ass virzienā dabū skaitli trīs reizes lielāku nekā iepriekš - 12,3 Å. Ievērojot heksagonālo asu apslējumus un to attiekami, par a konstanti jāapslēs pieņemts b konstante 7,35 Å, jo  $b = a\sqrt{3}$ , un šai gadījumā iznāk  $7,35\sqrt{3} = 12,73$ . Tomēr, tā kā šīs slāņu līnijas bija ārkārtīgi vājas un atšķiramas tikai ieejošā stara apkārtnē, tad trīs reizes lielākā konstante (12,3 Å) nav tālāk lietota.

Daudz divaināks nekā uzņēmums ap a asi bija vienkristalla uzņēmums ap heksagonālo (c) asi. Tas bija anomāls: uz tā bija redzams ļoti vājā ekvātors - tikai no četrām interferencēm, pie kam uzņēmums bija bez noteiktām slāņu līnijām. Uz diagrammas gan bija vesela rinda diezgan intensīvu interferenču, bet to piederību pie kādas vienas vai otras slāņu līnijas nevarēja noteikt. Uzņēmumi ap heksagonālo asi atkārtoti daudzas reizes ar dažādiem kristalliņiem, rezultāts tomēr arvien apmēram bija līdzīgs. Visiem uzņēmumiem uz ekvātorlīnijas bija tikai četri punkti (tos viegli varēja salīdzināt). Pārējās interferences bija neliela starpība kā vietas, tā arī intensitātes ziņā. Šo uzņēmumu ekvātorlīnijas četras interferences, kā arī dažas citas, varēja izindicēt ar apgriestā reģa palīdzību, pamot konstantes  $a = 4,25$  un  $b = 7,35$ . Lai dabūtu apgriestās reģas a un b virzieniem, anomālā uzņēmuma ap c asi noskaidrošanai izdarīti goniometra uzņēmumi. Tie pagatavoti

ap visiem iespējamām sešstūrīnām plāksnītes diagonāliem virzieniem. Trīs ap asi, kuŗas iet caur sešstūrīnās plāksnītes stūriem, un trīs perpendikulāri malu viduspunktiem. Visi seši goniometra uzņēmumi bija bez jebkādas anomalijas, tie bija tikai samērā vāji (CuK $\alpha$  izstarojums). Izmērijot tos un uzsīmējot apgrieztos reģus, izrādījās, ka kristalla heksagonālā (c) ass veido ar b asi nevis 90°, bet gan 79° leņķi, t.i. kristalls nav vis heksagonāls, bet monoklīns. Izdarot vienkristalla uzņēmumu ap c asi (heksagonālo) 79° leņķī (tas saistīts ar lielām grūtībām, jo plāksni, kuŗā atrodas slīpais leņķis, nevar noteikt no kristalla formas, bet gan tikai ar mēģinājuma uzņēmumiem), dabūja vienkristalla uzņēmumu ar normāli izveidotām slīpu līnijām (piecām). No slīpu līniju staturumiem aprēķinātā reģa konstante bija 12,38 Å. Uzņēmumu varēja arī izindēt ar apgrieztā reģa palīdzību, pieņemot monoklīnās ass. Pilnīgu drošību par visām interferencēm tie tomēr nedeva, jo uzņēmums bija vājš ar daudz interferencēm. Šie goniometra uzņēmumi parādīja, ka kristalls, kaut gan tas ir stipri līdzīgs heksagonālam, ir monoklīns. Monoklīnā kristalla reģa konstantes līds ar to ir:  $a = 7,35 \text{ Å}$ ,  $b = 4,25 \text{ Å}$ ,  $c = 12,38 \text{ Å}$  un monoklīnais leņķis 79° starp a un c asi. Te sākumā pieņemtā a ass samazināta ar b asi, lai monoklīnais leņķis iznāktu starp a un c asi (monoklīno ass apzīmējums). Kristalla piederība pie monoklīnās sistēmas pašai būtu neprotama, ja ievēro, ka parasti, jo komplicētāka kristalla uzbūve (komplicētāka vielas sastāvs), jo kristalls pieder (viela kristalizējas) pie mazāk simmetriskas kristallu sistēmas.

Kristalla monoklinās dabas pārbaudīšanai izdarīts arī Laues (Laue) uzņēmums perpendikulārā virzienā pret sešstūrains plāksnīti. Tā kā kristalls ir monoklīns, bet pēc režģa konstantēm un ārējā izveidojuma ir ļoti tuvs heksagonālam, tad Laues uzņēmumam šai virzienā vajadzēja būt ar simetriju, ko raksturo viena simmetrijas plāksne (monoklinā kristalla gadījumā), vai arī sestās pakāpes ass (heksagonālā kristalla gadījumā).



21.zīm.  $PbF_2$  jaukto kristallu Laues uzņēmums perpendikulāri sešstūrīnājam kristalla plāksnei.

Iegūtais uzņēmums (21.zīm.) tomēr parāda, ka kristallam šai virzienā ir trešās pakāpes ass (vismaz ļoti tuvu trešās pakāpes asij). No tā var secināt, ka, ievērojot simetriju, kristalls stāv tuvāk trigonālajai sistēmai nekā heksagonālajai. Savelkot visu teikto kopā, jāsecina, ka jauktie svina fluorīda kristalli pēc asu savstarpējās stāvokļa pieder pie monoklinās kristallu sistēmas, bet pēc asu attieksmes un simmetrijas stāv tuvu trigonālajai kristallu sistēmai.

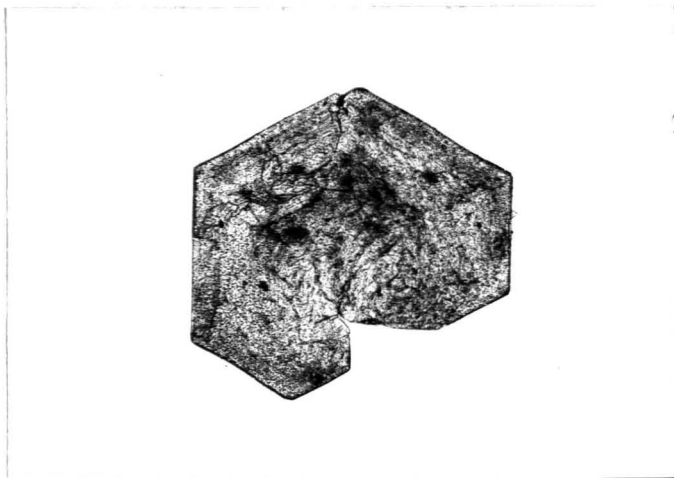
Vēl savdabīgāki kristalli izrādījās optiskā ziņā. Apskatot sešstūrīnās plāksnītes zem krustotiem nikoliem, viena daļa kristallu izrādījās pilnīgi izotropi (melni),

tie nenodzisa. Citi turpretim (lielākā daļa) polārisētā gaismā izskatījās nevienmērīgi. Vienā un tajā pašā kristallā dažas vietas bija tumšas, citas gaišas. Gaišie laukumi dzisa. Šī parādība katrā atsevišķā kristallā bija dažādi spilgta. Dažos kristallos nodzišana atsevišķās vietās bija tikko vārojama, citās atkal ļoti spilgta. Apskatot šos pašus kristallus parastā gaismā, nekādas atšķirības starp tām vietām, kurās polārisētā gaismā bija gaišas un tumšas, nevarēja saskatīt. Kristalliem varēja noteikt, ka tie ir optiski vienasu (heksagonāli vai trīsgonāli) ar vāju divkārtlāšanu. Optiskā ass ar trīsgonālo (c) asi sakrīt. Divvainākais bija, ka kristalliem atsevišķās vietās c ass bija ar dažādiem virzieniem, citiem vārdiem, ka pamatkristalls bija izveidots no vairākiem atsevišķiem kristalliņiem, kuriem optiskā ass bija sašķēbta katram savā virzienā.

Kā jau minēts, starp kristalliem bija tādi, kas bija pilnīgi izotropi, bet, kā kristaloptika māca, izotropi ir tikai kubiskās sistēmas kristalli. Šo pilnīgi izotropo kristallu rentgendiagrammas tomēr neapstiprināja to kubisko uzbūvi (diagrammas bija tādas pašas kā daļēji izotropiem). No tā ir jāsecina, ka savā uzbūvē kristalli ir ļoti tuvi kubiskiem. Jāpieņem, ka sākumā kristalli ir bijuši anizotropi (monoklīni) un tad pamazām sākuši pārvērsties. Tā kā starp tiem pilnīgi anizotropu kristallu nevarēja atrast, tad tas nozīmē, ka pārvēršanās sākas jau pašā sākumā, tikko kristalls ir radies.

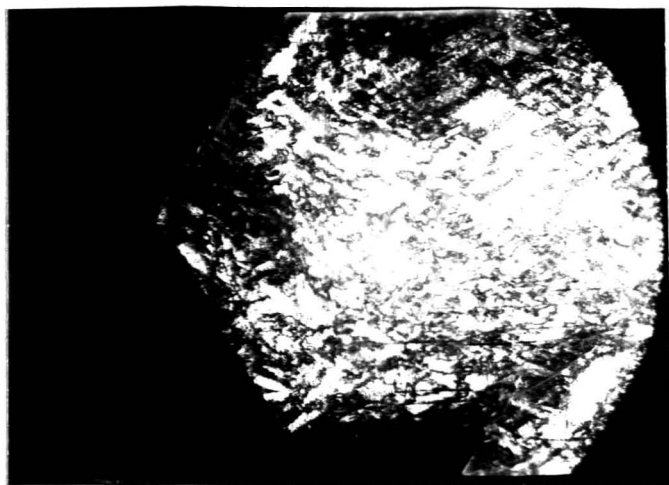
Kā jau atzīmēts, parastā gaismā kristallā šīs pārmaiņas nevarēja saskatīt. To labi var ilustrēt ar kristalliem,

kuros pārvēršanās process padziļināts sildot. 22.zīmējumā attēlots kristalls, kas sildīts elektriskā krāsnīņā piecas dienas  $140^{\circ}$  temperatūrā. Salīdzinot to ar 5.zīmējumā st-



22.zīm.  $PbF_2$  jauktais kristalls, sildīts piecas dienas  $140^{\circ}$  temperatūrā. 50 x.

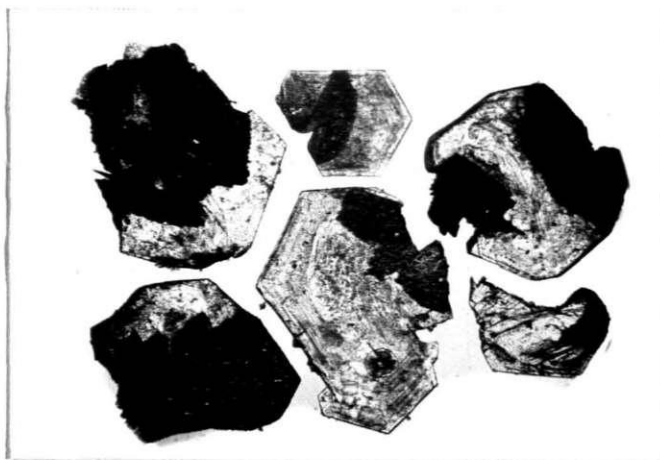
tēlotajiem kristalliem, nekādas starpības nevar saskatīt. Apskatot turpretim šādus kristallus polarizētā gaismā, kā 23.zīmējumā redzams, tie ir pilnīgi heterogeni.



23.zīm.  $PbF_2$  jauktais kristalls sildīts; uzņemts polarizētā gaismā. 50 x.

Nedaudz skaidrības kristallu būtībā deva konstatējums, ka kristalli stāvēdami paši pamazām pārkristalizējas kubiskā vai rombiskā svins fluorida modifikācijā. Apskatot iegūtos kristallu preparātus pēc dažiem mēnešiem

(gadiem) varēja atrast raksturīgās formas sešstūrains plāksnītes, kuņas bija kļuvušas pilnīgi baltas un vizuļoja (atgādināja sniegu). Saspiežot ar adatiņu, tās viegli sabira pulverī. Bez šāda veida kristalliem bija atrodam arī tādi, kas bija paturējuši savu sešstūraino pamatformu, bet to sastāvā bija lielāki iegareni spīdoši kristalliņi. Arī šie kristalli viegli sabira no spēcīgāka adatiņas pieskāriena. Šāda veida kristalli, kuņos sēkusies pārkristalizēšanās, redzami 24.zīmējumā. Tumšās vietas ir jau pār-

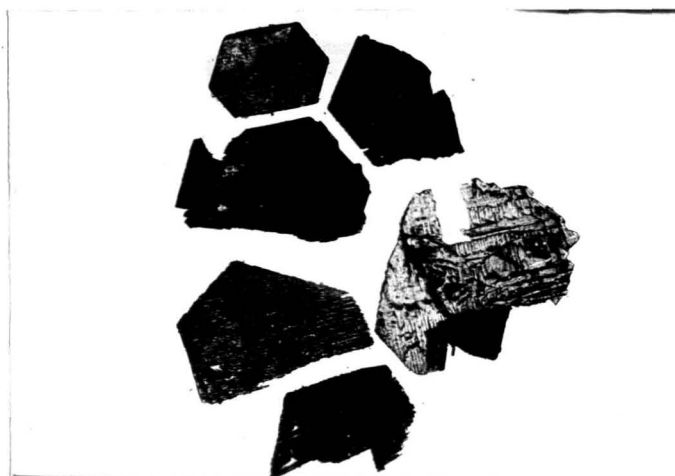


24.zīm.  $PbF_2$  jauktie kristalli, kas sēkuši pārkristalizēties rombiskā  $PbF_2$  modifikācijā. 35 x.

kristalizēties pamatkristalls. Šīs vietas ir tik trauslas, ka ar adatiņas palīdzību tās viegli var atdalīt no pārējā kristalla.

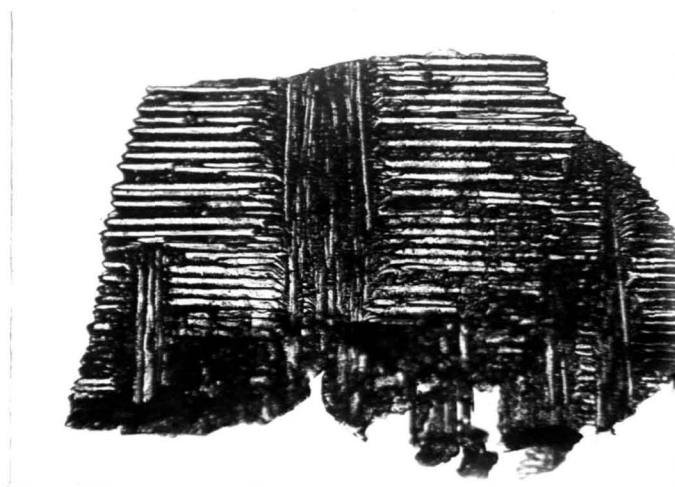
Apskatot pārvērtušos kristallus polārizētā gaismā, redzams: pirmajā gadījumā, kad kristalls parastā gaismā ir balts, vizuļojošs, polārizētā gaismā tas ir pilnīgi melns (izotrops), otrā gadījumā, kad pārvērtušās daļas sastāvā ir atsevišķi iegareni kristalliņi, kristalls ir pilnīgi gaišs (anizotrops) un normāli dziest. Šis kristallu īpašības polārizētā gaismā, kā arī rentgenuzņēmumi (Debaja) rā-

dija, ka pirmajā gadījumā pamatkristalls ir pārvērties kubiskā svina fluorīda modifikācijā, bet otrā gadījumā rombiskā. 25.zīmējumā attēloti kristalli, kas jau pilnīgi pārkristalizējušies rombiskā svina fluorīda modifikācijā.



25.zīm.  $PbF_2$  jauktie kristalli pilnīgi pārkristalizējušies rombiskā  $PbF_2$  modifikācijā.  
35 x .

Kā redzams, piemērotā sešstūrīgā formā ir palikusi. Pārvērtušās daļas rupji kristaliskā uzbūve viegli saskatāma. 26.zīmējumā ir redzams tāds kristalls lielākā palielinājumā.



26.zīm.  $PbF_2$  jauktais kristalls, pārkristalizējies rombiskā  $PbF_2$  modifikācijā. 80 x.

Atsevišķie rombiskās modifikācijas kristallīgi labi atšķirami. Ja Vienu 26. sīnējumā redzamo kristallīgu saaugumu uzmanīgi izlauš, pielīmē un iecentrē paralēli kristallīgu garenajam virzienam, tad iegūst vienkristalle diagrammu ar konstanti no slāņu līniju atstatumiem 4,0 Å. Tas nozīmē, ka 26. sīnējumā redzamiem atsevišķiem rombiskās modifikācijas kristallīgiem garenā virzienā ir a ass.

Seštūraino kristallu pārvēršanās kubiskā un rombiskā svina fluorida modifikācijā norāda, ka, pirakārt, kristallu režģis nav stabils un, otrkārt, ka tas ļoti tuvs kubiskajam un reizē ar to arī rombiskajam svina fluorida režģim.

Kā sākumā jau minēts, spriešot pēc kristallu ķīmiskās sastāva, tie jāpieņem par jauktiem svina fluorida, svina nitrāta un ūdens kristalliem. Ievērojot to heterogenitāti polarizētā gaismā, kā arī savādos rentgenuzņēmumus, šie kristalli jāuzskata par a n o m a l i e m jauktiem kristalliem. No jaukto kristallu teorijas viedokļa šos kristallus nevar uzskatīt par parastiem substituētiem jauktiem kristalliem, kad pamatkristallā vienu iōnu aizstāj kāds cits svešs iōns. Svina fluorīdu, svina nitrātu un ūdeni pēc tagadējā uzskatienā nevar nosaukt par izomorfām vielām, tādām, kurās dotu substituētos jauktos kristallus. Vienīgais, kas šai gadījumā sinānā mērā ir par labu izomorfāsam, ir dažu kristallā ietilpstošo iōnu (svina, fluora un skābekļa) vienādie caurmēri:

	$Pb^{2+}$	-	1,32 Å
	$F^{1-}$	-	1,33 Å
	$O^{2-}$	-	1,32 Å

Kā no tiem redzams, tie ir pilnīgi vienādi un kristallos



varētu cits citu aizstāt. Tomēr lielā daļā ķīmiskajās formulās, no otras puses, ir pretrunā ar substituētiem jauktiem kristalliem. Tāpēc šīs sešstūrīgās plāksnītes jānoskata par jauktiem kristalliem ar telpas aizpildījumu (Изоморфизм с заполненным пространством<sup>1)</sup>, Isomorphie mit Füllung vakanter Gitterorte<sup>2)</sup>), t.i. tādā jauktiem kristalliem, kad sveši joni tiek ietverti kristalla pamatreģa brīvās telpās. Te, protams, ir iespējams, ka daži joni vienā vai otrā gadījumā cits citu aizstāj. Zināms pierādījums šīs veida jauktiem kristalliem būtu to konstantais sastāvs (Pb analīžu robežās). Visiem analizētajiem kristalliem, kas bija ņemti no dažādiem preparātiem, vienmēr bija vienāds svina saturs. Šie kristalli tādā nedod parasto jauktu kristallu rindu ar dažādu sastāvu. Uz to norāda arī kristallu eksistēšana tikai vienā formā, bet jauktu kristallu rindās forma parasti mainās. Arī kristallu nestabilitāte norāda uz to, ka svešie joni nav aizstājuši pamatreģa būvelementus, bet gan ir ieņēmuši kādas citas vietas.

Ka kristalli ir monoklīni, pierādīja goniometra uzpētumi; ka tie tomēr pēc savas uzbūves ir ļoti tuvi kubiskajam svina fluorīdam, tas secināts no to īpašībām polarizētā gaismā, kā arī no pērkristalizēšanās kubiskajā modifikācijā. Vēl skaidrāk to parāda 22. zīmējumā attēloto kristallu tīrākas karsēšanas mēģinājumi augstākā temperatūrā (ap 400°). Tādā temperatūrā izkarsētas plāksnītes sešstūrīgā forma palika neizmainījusies, vienīgi tā kļuva pil-

---

1) А.В.Лубицкий, Е.Е.Флинт и Г.В.Бокма, Основы кристал-

лография, 227, 1940, Москва.  
2) V.M.Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze 7,89(1926).

nīgi balta, necaurspīdīga. Izsakarot izkarsētās kristalla rentgenuzņēmumus ap tiem pašiem trim virzieniem kā sākumā (a, b un c), iegūti normāli vienkristalla uzņēmumi. Agrākā enormāls diagramma ap c asi tagad bija ar normāli veidotām slāņu līnijām. Tāpat labas vienkristalla diagrammas deva arī abi pārējie virzieni. Izkarsētās kristalla Debeja uzņēmumi deva kubiskā svina fluorida pulveža diagrammu. Tātad sešstūrains kristalli karsējot bija pārkristalizējušies kubiskā svina fluorida modifikācijā, pie tam tā, ka atsevišķie mikroskopiskie kristallīni bija vienādi orientēti. Šais vienkristallu diagrammās, kā loģiski varētu gaidīt, vajadzēja būt vēl Debeja līnijām, kuŗas nāktu no svina nitrāta vai arī oksīda. Apskatot diagrammas, taču nekādas svešas līnijas vai interferences tomēr nevarēja saskatīt. To varētu izskaidrot ar samērā nelielo svina nitrāta daudzumu, kas ir kristallos. Nosakot precīzijas reģa konstantes no Debeja uzņēmumiem, kubiskajam svina fluorīdam, kā arī par kubisko modifikāciju izkarsētiem jauktiem kristalliem nekādas starpības reģa konstantēs nevarēja konstatēt.

No izkarsēto sešstūraino plāksniņu vienkristalla uzņēmumu slāņu līniju atstatumiem izrēķinātās konstantes bija šādas (agrākiem sešstūraino plāksniņu pamatvirzieniem):

$$a = 4,2 \text{ \AA}$$

$$b = 7,1 \text{ \AA}$$

$$c = 10,2 \text{ \AA}$$

Salīdzinot šīs konstantes ar kubiskā svina fluorida reģa konstantēm no saliktiem virzieniem, izrādījās, ka tādas ir šādas virsienes (aprēķinātas no kubiskās modifikācijas reģa konstantes 5,928 Å):

[111]	-	10,27 Å
[101]	-	4,19 Å
[112]	-	7,26 Å.

Tāšad sešstūrains plāškenīšū agrākš c ass tagad bija kubiskš kristalls [111] ass un agrākšš a un b assis iepšms [101] un [112] viršienū.

Kubiskš svina fluorīda kristalls pamatš, kš to jau noteicis Kolderups, ir plāšknšs centršts B r a v è (Bravais) reššis. Viegli var pšrliecinšties, ka katru ššdu plāšknšs centrštu kubisko Bravè rešši var aprakstīt kš heksagonšlu (trigonšlu) rešši, pieņemot [111] viršienū per heksagonšlo (trigonšlo) asi. Tāšdš gadījumš kubiskš rešša [101] un [112] viršieni sakritš ar heksagonšlšs šūnas a un b viršieniem. No teiktš vēl vairāk kļūst skaidrs, cik tuvu jauktie kristalli stšv kubiskajam svina fluorīdam. Tas, ka plāškenītes šršji ir it kš heksagonšlas (trigonšlas) un ka tšm a un b assis atrodas heksagonšlo ass attiekšmš, šos kristallus nevis attšlina, bet gan tikai tuvina kubiskajam kristallam. Līdzība kļūst vēl skaidrāk redšama, ja uzraksta blakus: rešša konstantes jauktajiem kristalliem, rešša konstantes jauktajiem kristalliem pēc to pšrvērsēnšs kubiskš modifikācijš karsšjot un rešša konstantes tšim kubiskam svina fluorīdam. Tas izdarīts nškošajš tabulš. Ja ievēro, ka tšra svina fluorīda rešša konstantes saliktajos viršienos aprškinštas no precīsijas rešša konstantes (5,928), bet jauktajiem kristalliem no slšņu līniju atštatumiem, tad jšsecina, ka kļūdu robežšs konstantes savš starpš ir vienšdas (vidšjšs ailes konstantes ir tšs pašas, kas trešajš ailš, tikai neprecīzāk no-

teiktas). No tabulas uzskatāmi redzams, ka jauktajiem kristalliem a un b konstantes ir tēdas pašas kā kubiskajam svina fluorīdam [101] un [112] virzienos.

Jaukto kristallu reģa konstantes.		Jaukto kristallu reģa konstantes pēc pārvēršanas karsējot kub.mod.	Kubiskā PbP <sub>2</sub> reģa konstantes
a	- 4,25	agrākās a ass - 4,2 virzienā	[101] - 4,19 virzienā
b = a.√3	- 7,35	agrākās b ass - 7,2 virzienā	[112] - 7,26 virzienā (4,19√3)
c (pieņemot kā trigonālu)	- ?	agrākās c ass - 10,2 virzienā	[111] -10,27 virzienā

Salīdzinot jaukto kristallu rentgendiagrammas šajos virzienos ar karsēšanu pārvērsto kristallu diagrammām, redzams, ka slēpu līniju stāvētumi pēc karsēšanas nemainās. Diagrammās mainās tikai interferenču stāvokļi uz slēpu līnijām un to intensitātes. Tātad starpība starp jauktajiem kristalliem un kubiskiem ir pamatreģu savstarpējās stāvokļi (kas pārmainās karsējot) bet ne pamatreģu dimensijās šai virzienā.

Kā no jaukto kristallu Laues uzņēmuma redzams (sk.21. zīm.), c ass virzienā tiem ir trešās pakāpes simetrija (patiesībā ļoti tuvu trešajai pakāpei, jo kristalls ir monoklīns). Pēc pārvēršanās kubiskā modifikācijā šī c ass ir kubiskā kristalla [111] virziens, bet, kā zināms, kubiskajam kristallam šai virzienā arī ir trešās pakāpes simetrijas ass. No tam izriet, ka ne tikai reģa konstantes starp jauktajiem un kubiskajiem svina fluorīda kristalliem ir vienādas, bet vienāda ir arī simetrija.

Savelkot kopā, var teikt, ka jaukto kristallu pamatā ir kubiskā svina fluorīda uzbūve. Reģi iebūvētais ūdens

un svina nitrāts ir tikai kristallus nedaudz deformējuši. Sakarā ar to tie ir izveidojušies citādi, nekā parasti izveidojas kubiskie kristalli. Stipri attīstoties kubiskā kristalla līnī plāksnēm un tām nedaudz sašķībojoties, ir izveidojušās monoklīnās sešstūrīnās plāksnītes. Karsējot daļa svešo vielu tiek izdzīta laukā un kristallā paliek kubiskais režģis. Daļa kristallu daļiņu apstākļu dēļ stāvot pārvēršas arī rombiskā modifikācijā. Ievērojot, ka tās ir vienas un tās pašas vielas divas modifikācijas, tāda pāreja ir saprotama. Apskatot tomēr kristallu preparātus, kas stāvējuši apmēram četrus gadus, varēja konstatēt, ka galvenā kristallu daļa bija pārkristalizējusies kubiskā svina fluorīda modifikācijā.

Jauktie kristalli starp svina fluorīdu un svina nitrātu zināmā mērā nebūtu uzskatāmi par kādu sevišķu izņēmumu, jo ir jau pazīstami kalcijs fluorīda un itrijs fluorīda<sup>1)</sup> un svina fluorīda un bismuta fluorīda<sup>2)</sup> jauktie kristalli, un tie ir tādi, kas nav izveidoti pēc parastajiem jaukto kristallu likumiem.

Nobeigumā jāatzīmē, ka, pagatavojot svina fluorīda kristallus ar difūziju no amonija fluorīda un svina acetāta, nekādi šāda veida kristalli neradās; bija tikai divas kristallu sugas - rombiskās un kubiskās modifikācijas svina fluorīda kristalli.

---

1) V.M.Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze 7,89(1926).

2) O.Hassel und S.Nilsen, Z. anorg. allg. Chem.181,172(1929).

Svina fluorida modifikāciju  
pārvēršanās temperatūra un  
atsvešķo modifikāciju iznē-  
kumi kristallu iegūšanas mē-  
ģinājumos.

Svina fluorida vienas modifikācijas pāreju otrā noteikuši jau pirmāk minētie autori. Tā Kolderups savā darbē par svina fluorīdu konstatējis, ka karsējot mazāk simmetrisko modifikāciju (viņš to pieņēma par heksagonālo, kaut gan apšaubīja)  $250^{\circ}$  temperatūrā, tā zaudē divkāršlaušanu, t.i. pāriet kubiskā modifikācijā. Bet Kolderups arī konstatējis, ka divkāršlaušana pēc dažu dienu stāvēšanas tomēr pāršidzjusies no jauna. Vienīgi karsējot kristallus divas stundas  $400^{\circ}$  temperatūrā, divkāršlaušana pilnīgi pazudusi. Tāpat Kolderups noteiktā pārejas temperatūra ir  $400^{\circ}$ .

Ketelērs darbē par svina fluorīdu kristallu struktūru arī noteicis pārejas temperatūru. Viņš atzinās, ka apmēram virs  $200^{\circ}$  stabila ir kubiskā modifikācija, bet zem  $200^{\circ}$  rombiskā.

Šūmanis darbē par svina fluorida dimorfismu, lietojams karsējamo mikroskopu, noteicis, ka anizotropā modifikācija (rombiskā) dažādu sekunžu laikā pāriet izotropā temperatūrā nedaudz virs  $200^{\circ}$ . Modifikāciju pāreju Šūmanis noteicis arī rentgenogrāfiski, pakāpeniski karsēdams elektriskā krāsnīņā rombiskās modifikācijas pulveri un pēc atdzišanas izderīdams Debeja uzņēmumus. Temperatūrām līdz  $220^{\circ}$  Šūmanis ieguvis vienmēr rombiskās modifikācijas diagrammu, turpretim no kušanas punkta ( $840^{\circ}$ ) uz leju līdz  $280^{\circ}$  vielai bijusi kubiskā

struktūra. Šūmanis arī noteicis, ka otrādi, kubiskās modifikācijas pāreja rombiskā nenotiek, mainot temperatūru, bet gan beržot achāts piestipnā. Iepriekšējās darbos teikto par rombiskās modifikācijas pāreju kubiskā kopā savelkot, redzams, ka pārejas temperatūrās dažādiem autoriem ir liela atšķirība ( $400^{\circ}$ ,  $200^{\circ}$ ,  $280^{\circ}$ ). Ievērojot šo apstākli un arī to, ka katru modifikāciju varēja iegūt pilnīgi tīru atsevišķos kristallos, pārejas temperatūra noteikta no jauna.

Eksperimentālā iekārta bija elektriskā krāsnīņa ar reostatu. Ar reostatu viegli varēja mainīt krāsnīņas temperatūru. Karsēšanai kristallus ielika nelielā stikla caurītē, kura kopā ar termometra dzīvsudraba rezervuāru bija ieguldīta masīvā alumīnija gabalā. Tas lietots, lai izvairītos no straujām temperatūras maiņām un lai caurītei ar kristalliem būtu tā pati temperatūra, kuru rāda termometrs. Kristallos notikušās pārmaiņas noteiktas, apskatot tos zem mikroskopa un izdarot rentgenuzņēmumus. Viens mēģinājumu serijs izdarīta arī, karsējot kristallus virs neliela Voltas loka zem mikroskopa (pelnu kušanas punkta noteikšanas aparāts). Kristallu šai gadījumā novietoja uz pirometra (Pt - Pt,Rh) vadu izplētas sakausējuma vietas. Temperatūra noteikta ar milivoltmetra palīdzību. Šai iekārtā varēja labi novērot kristallus pārejas momentā. Precīzi noteikt temperatūru ar šo iekārtu tomēr nevarēja. Tā izrādījās vienmēr par augstu, jo Voltas loka temperatūru cēla pārāk strauji.

Karsējot spožu rombiskās modifikācijas kristallu zem mikroskopa, varēja novērot, ka pārvēršanās temperatūrā

kristalls kļūst blāvs, blāvums plaisādam ātri izplatās pa visu kristallu, un kristalls pieņem piena krāsu. Kristalla rentgenuzņēmums deva pilnīgu kubiskās modifikācijas pulvera diagrammu. Precīzu pārvēršanās temperātūru, kā jau atzīmēts, šai iekārtā neizdevās noteikt.

Lietojot pārvēršanās punkta noteikšanai vienu pašu kristallu, isrādījās, ka pārvēršanās temperatūra zināmās robežās (apmēram  $5^{\circ}$ ) katram atsevišķam kristallam mainījās. Temperatūras noteikšanai tāpēc lietots reizē vairāk kristallu (4-8), nosakot pēc tam zem mikroskopa, cik tēlu katrā atsevišķā kristallā pārvēršanās notikusi. Mikroskopā to varēja diezgan viegli saskatīt. Rombiskais kristalls, kas bija šācis pāriet kubiskā modifikācijā, bija saplaisājis, un kristallā bija saskatāmas atsevišķas blāvas salīpas, kuņas, pārvēršanai tālāk notiekot, izplatījās pa visu kristallu. Elektriskajā krāsnī šie kristalli karsēti parasti 15 minūtes. Pārvēršanās punkta temperatūra noteikta šādi:  $325^{\circ}$  temperatūrā visi pieņtie kristalli bija pārgājuši kubiskā modifikācijā, izņemot dažus, kuņos pārvēršanās bija notikusi tikai apmēram līdz pusei;  $320^{\circ}$  temperatūrā daži kristalli bija pārvērtušies, citi ne. No karsētiem kristalliem tomēr nebija neviena, kuņā pārvēršanās nebūtu sākusies;  $315^{\circ}$  temperatūrā nebija neviena pilnīgi kubiskā modifikācijā pārgājuša kristalla, tomēr katrā no tiem bija saskatāmas pārvēršanās sākuma iezīmes. Tāpēc par pārejas temperatūru uzlūkojami  $315^{\circ}$ . Šādu kristallu rentgenuzņēmums blakus rombiskās modifikācijas vienkristalla diagrammā bija vājs kubiskās modifikācijas pulvera diagramma.



Noteiktā temperatūra rombiskās modifikācijas pārejai kubiskā strada starp Kolderupa un Šūmaņa strastajām ( $400^{\circ}$  un  $280^{\circ}$ ). Kolderupa noteiktā temperatūra uzskatāma noteikti par augstu, jo temperatūrās pāri par  $320^{\circ}$  visi kristalli vienmēr bija pārvērtušies. Temperatūrās, zemākās par  $315^{\circ}$ , kā straduši Ketelērs un Šūmanis, pārvērtēanos neizdevās konstatēt.

Tālāk pārbaudīta Šūmaņa strastā kubiskās modifikācijas pāreja rombiskā, beržot schāta piestipā. Šim nolūkam svina fluorīda kubiskās modifikācijas kristalli viegli sabērsti schāta piestipā. Šāda pulvera rentgenuzņēmums deva kubiskās modifikācijas pulvera diagrammu ar pārtrauktām līnijām (no grauda rupjuma). Pēc tam tas pats pulveris bersts tālāk schāta piestipā (apmēram vienu stundu) un izdarīts atkal Debeja uzņēmums. Uzņēmumā līnijas bija smalkākas. Kubiskai modifikācijai raksturīgā intensīvā līnija pie filmas stara ieejas bija izplūdusi, pa daļai pasūdusi. Citas līnijas nebija daudz mainījušās. Pulveris tālāk bersts vēl vienu stundu (kopā apmēram 2 stundas). Pulveris, kas pašā sākumā pēc kristallu saamalcināšanas bija ķepīgs, sāka vairāk sabīrt un viegli atlēca no schāta piestipas. Šā pulvera rentgenuzņēmums bija ļoti vājš (ekspozīcija 7 st., Cu izstarojums). Uzņēmuma līnijas sakrita ar rombiskās modifikācijas pulvera diagrammu, kaut arī atsevišķas vājākas līnijas bija izplūdušas, vai arī pavisam pasudušas. Šīs vājās izplūdušās līnijas varēja izskaidrot ar pulvera lielo smalkumu un spriegumien, kas bija radušies, kristallus sabēržot. Šie mēģinājumi apstiprināja Šūmaņa strasto kubiskās modifikācijas atpakaļpāreju rombiskā.

No pārejas temperatūras redzams, ka svina fluorīdam nestabilā ir rombiskā modifikācija. Svina fluorīdu nogulsnējot vai šķīdinot svina karbonātu fluorūdeņražskābē, vienmēr rodas tikai šī mazāk stabilā, t.i. rombiskā modifikācija. Parastā kārtā iegūtā svina fluorīda rentgenuspējumos nekad nebija ne mazāko zīmju no kubiskās modifikācijas. Tikai ļaujot svina fluorīdam rasties lēni, lielāku kristallu veidā, blakus rombiskai modifikācijai rodas arī kubiskā. Šo kubiskās modifikācijas kristallu radās jo vairāk, jo lēnāks bija augšanas process. Viens kristallu preparāts, kas bija pagatavots no atšķaidītiem svina nitrāta un amonija fluorīda šķīdumiem lielā tilpumā (2 l vārsāglāzē), difūzijai notiekot ļoti lēni, pēc apmēram viena gada bija izveidojies tikai no kubiskās modifikācijas kristalli (oktaedriem). Turpretim preparātes, kas bija iegūti, sudzējot kristallus daļēji nedēļās no koncentrētākiem svina nitrāta un amonija fluorīda šķīdumiem, kubiskās modifikācijas nebija nemaz. Šajos gadījumos tie bija izveidojušies no rombiskajiem un jauktajiem svina fluorīda un svina nitrāta kristalli. Šo jaukto kristallu daudzums, ņemot koncentrētākus šķīdumus, pieauga. Tātad jauktie kristalli, kā jau arī to īpašības apstiprina, ir visnestabilākie. Tomēr, gulsnējot svina fluorīdu pulvera veidā no svina nitrāta, šie jauktie kristalli neradās. Tīrā nogulsnētā pulverī ne reizes neizdevās pierādīt, kaut arī mazākos daudzumos,  $\text{NO}_3^-$ . No tā var secināt, ka svina nitrāta kristallos tiek ietverts tikai tad, kad kristallu augšanas ātrums nav pāreniedzis zināmu lielumu.

Kristallu audzēšanas mēģinājumi arī rādīja, ka kubiskās svina fluorīda modifikācijas kristallu rodas vairāk tad, ja svina nitrāta vietā lieto svina acetātu. Šajos gadījumos, kā jau minēts, nekādu jaukto kristallu neradās. Apmēram divu mēnešu ilgs difūzijas mēģinājums ar vidēji koncentrētiem šķīdumiem (apmēram 0,5 n, rēķinot uz visu trauka tilpumu), lietojot par izejvielām svina acetātu un amonija fluorīdu, deva apmēram vienādu abu modifikāciju iznākumu, kas līdzīgos apstākļos, lietojot svina nitrātu, netika novērots.

Kristallu audzēšanas mēģinājumi, pretēji agrākajiem uzskatiem, rāda, ka arī slapjā veidā var pagatavot kubisko svina fluorīda modifikāciju. Tāpat arī, mainot kristallu iegūšanas apstākļus, var iegūt vienu pašu, tikai kubisko vai rombisko svina fluorīda modifikāciju.

K o p s a v i l k u m s.

Ziņas par svina fluorida modifikācijām literatūrā ir pretrunīgas un nepilnīgas. Tas izskaidrojams ar to, ka iepriekšējiem autoriem nav izdevies iegūt svina fluorida modifikācijas atsevišķu lielāku kristallu veidā. Visi viņi strādājuši ar svina fluorida pulveri. Iegūstot ar difūziju no svina nitrāta un amonija fluorida šķīdumiem svina fluorida kubisko un rombisko modifikāciju atsevišķu lielāku kristallu veidā, ir noskaidrotas visu iepriekšējo darbu nepilnības un pretrunas.

Izrādījās, ka svina fluorida kubiskā modifikācija kristallisējas oktaedros, bet rombiskā modifikācija - sešstūrīnās plāksnītēs. Ļaņķu mērījumi ar divriņķu refleksiņas goniometru parādīja, ka rombiskā modifikācija pieder pie rombiskās dipiramīdas klases ar kristallografisko asu attiecību  $0,6054 : 1 : 1,1882$ .

Ar svina fluorida modifikāciju kristalliem pēc asimetriskās metodes ar vienkristalla uspēmumu palīdzību noteiktas precīzijas reģa konstantes  $18^{\circ}$ ,  $20^{\circ}$  un  $25^{\circ}$  temperatūrā:

temperatūrā:	$18^{\circ}$	$20^{\circ}$	$25^{\circ}$
kubiskai modifikācijai: a (dotajam kristallam)	5,92731 $\pm 0,00001 \text{ \AA}$	5,92766	5,92851 \AA
rombiskai modifikācijai: a (dotajam kristallam)	3,89098 $\pm 0,00003 \text{ \AA}$	3,89123	3,89186 \AA
b	6,42689 $\pm 0,00002 \text{ \AA}$	6,42737	6,42854 \AA
c	7,63585 $\pm 0,00031 \text{ \AA}$	7,63607	7,63658 \AA

Noteikts, ka kubiskās modifikācijas atsevišķu kristallu

reģa konstantes ir dažiņas un mainās, sākot ar ceturto decimālzīmi.

Rombiskās modifikācijas reģa konstanšu absolūtais lielums nosēkēns tikai līdz trešajai decimālzīmei, jo konstantēs, kas tika rēķinātas no dažiņiem kristalla rotācijas asu virzieniem, ir diference, sākot ar trešo decimālzīmi.

No precizijas reģa konstantēm abām modifikācijām isrēķināti lineārie un kubiskie izplēšanās koeficienti:

$$\begin{aligned} \text{kubiskai modifikācijai } \alpha &= 28,8 \cdot 10^{-6} \\ \beta &= 86,4 \cdot 10^{-6} \\ \text{rombiskai modifikācijai } \alpha_1 &= 31,9 \cdot 10^{-6}, \\ \alpha_2 = 37,1 \cdot 10^{-6}, \alpha_3 = 13,6 \cdot 10^{-6} & \beta = 82,6 \cdot 10^{-6}. \end{aligned}$$

Ar vienkristalla uspēmumiem ap 110, 101, 011 un 111 virzieniem noteikts, ka rombiskās modifikācijas kristallu struktūras pamatā ir 010 plāksnē centrēts Bravē reģis (B). Ar apgriesto reģu palīdzību noteikta rombiskai modifikācijai telpiskā grupa  $(D_{2h}^{17})$ . Tā kā svins brōmīda kristallu struktūras pamatā ir primitīvais Bravē reģis, un tas pieder pie  $D_{2h}^{16}$  telpiskās grupas, tad no tā secināts, ka svins fluorīda rombiskai modifikācijai ir citāda uzbūve nekā svins brōmīdam.

Iegūstot svins fluorīda kristallus ar difūziju no svins nitrāta un amonija fluorīda, noskaidrots, ka bez abu modifikāciju kristalliem rodas arī vēl svins fluorīda un svins nitrāta jaukti kristalli. Vienkristalla uspēmumi rādija, ka tie pieder pie monoklīnās kristallu sistēmas ar šādām reģa konstantēm:  $a = 7,35$ ,  $b = 4,25$ ,  $c = 12,38 \text{ \AA}$  un monoklīno leņķi  $= 79^\circ$ .

Šie jauktie kristalli stāvēdami pārkristalizējas kubiskā vai rombiskā svina fluorida modifikācijā. No šo kristallu optiskajām īpašībām un rentgenografiskiem datiem ir secināts, ka pēc savas uzbūves tie ir tuvi kubiskajam svina fluorīdam.

Sildot svina fluorida rombiskās modifikācijas kristallus elektriskā krāsnī, noteikts, ka tie sāk pāriet kubiskā modifikācijā  $315^{\circ}$  temperatūrā.

No kristallu iegūšanas ar difūziju redzams, ka pretēji agrāko autoru uzskatiem svina fluorida kubiskā modifikācija rodas arī ar slapju papēmienu, t.i. no svina nitrāta un amonija fluorida ūdens šķīdumiem. Tāpat arī šie mēģinājumi rāda, ka atkarībā no kristallu augšanas apstākļiem (vielu koncentrācijas, difūzijas struma un izejvielām) var iegūt svina fluorida kubisko un rombisko modifikāciju atsevišķi.

*Pauna.*

