Arab Gulf J. Scient. Res., **14** (1), pp. 249-260 (1996)

The Crystal Structure of the Compound $Cs_3Mg_2Cl_7$

A.A. Al-Aql, Z.H. Dughaish, A. Al-Jufali, K.M. Al-Sheibani, E.M.A. Hameida and A. Flimban

Department of Physics, College of Science, King Saud University, P.O. Box 2455, Riyadh 11451, Saudi Arabia

ABSTRACT. The crystal structure of the compound $Cs_3Mg_2Cl_7$ is studied and found to consist of layers of distinct double pervoskite type formed parallel to the plane (001) and the following layers are displaced by $\frac{a}{\sqrt{2}}$ in the direction [110].

The compound is tetragonal of the space group I4/mmm and the lattice parameters are:

a = 0.505(1)nm
c = 2.630(5) nm

The experimental density, D_m = 3.40 g cm^{-3} and the theoretical density D_x = 3.45 g cm^{-3} . The number of molecules per unit cell Z = 2 and the reliability factor R_w = 5.8%.

The Mg^{++}, $Cs^+(1)$ and Cs^+ (2) lie in different layers perpendicular to c - axis with Z = 0 for Cs^+ (2), Z = 0.1899 (6) for Cs^+ (1) and Z = 0.4021(8) for Mg^{++}. The Mg^{++} is surrounded approximately octahedrally by six chlorine ions, while $Cs^+(1)$ by nine chlorine ions and Cs^+ (2) by twelve chlorine ions.

References

Bond, W.L. (1959) Equi-inclination Weissenberg Intensity Correction Factors for Absorption in Spheres and Cylinders, and for Crystal Monochromatized Radiation, *Acta Cryst.* **12:** 375-381.

Goodyear, J. and **Ali, E.M.** (1982) Structure of Trirubidium Heptabromodimanganate *Acta Cryst.* **38**(B): 600-602.

International Tables for X-ray Crystallography (1962) Birmingham Kynoc Press: **3:** 162-169.

International Tables for X-ray Crystallography (1974) Birmingham Kynoc Press: **3:** 201-207.

Main, P. and **Woolfson, M.M.** (1963) Accurate Lattice Parameters from Weissenberg Photographs, *Acta Cryst.* **16:** 731-733.

Ruddleston, S.N. and **Propper, P.** (1958) The Compound $Sr_3Ti_2O_7$ and its Structure, *Acta Cryst.* **11:** 54-55.

Seifert, Von, H.J. and **Koknat, F.W.** (1968) Neue Alkalichlorocadmate (II) in den Systemen $CsCl/CdCl_2$, und $RbCl/CdCl_2$, *Zeit. für Anorg. Allg. Chemic.* **357**: 314-324.

(Received 24/10/1992;
in revised form 25/07/1995)

شكر وتقدير

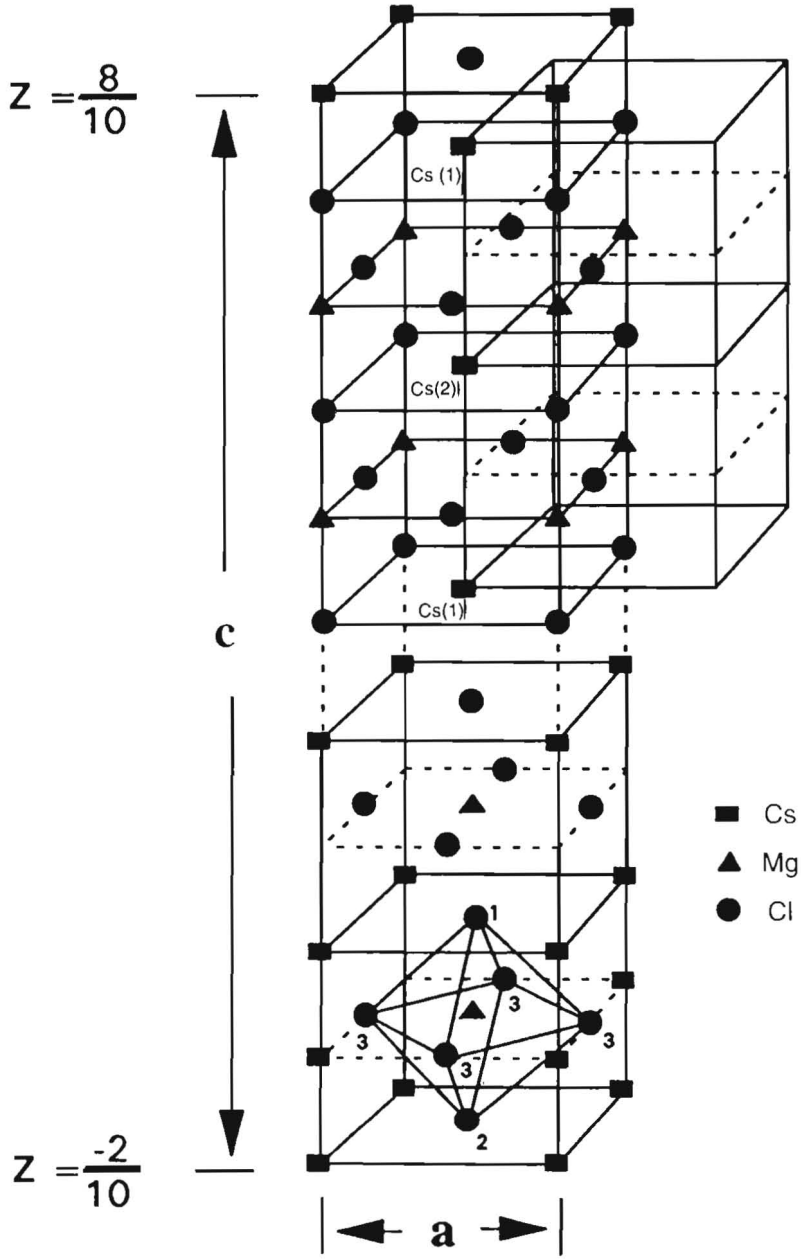
يود المؤلفون تقديم شكرهم الجزيل إلى السادة المحكمين الأفاضل على ما بذلوه من جهد وإلى السيد حسن سالم العماري على مساعدته في رسم التركيب البلوري للمركب بالحاسوب .

تقع أيونات المغنسيوم Mg^+ في مركز خلايا الوحدة البروفسكاتية وهي أيضاً مرتبة في شكل ثماني أسطح بواسطة أيونات الكلور Cl^- .

أما التشويه في ثماني الأسطح $MgCl_6$ فيرجع أساساً إلى التنافر المتبادل خلال الاتجاه [001] لأيونات المغنيسيوم المجاورة في طبقات البروفسكايت المزدوجة ولهذا السبب فإن الزاوية Cl(2) - Mg - Cl (3) أقل من 90° . بينما الزاوية Cl(1) - Mg - Cl (3) أكبر من 90° . أما الزاوية Cl(3) - Mg - Cl (3) قريبة جداً من 90° .

الجدول ٤ . أطوال الروابط بوحدات (nm) .

Mg^+-Cl^-	Octahedron	Multiplicity	Ion	Location of atoms
Mg-Cl(1)	0.2575(23)	1	Mg	1/2 1/2 1/2-Z
Mg-Cl(2)	0.2446(26)	1	Cl(1)	1/2 1/2 0
Mg-Cl(3)	0.2526(5)	4	Cl(2)	0 0 Z
Cl(1)-Cl(3)	0.3650(9)	4	Cl(2)	1/2 1/2 1/2-Z
Cl(2)-Cl(3)	0.3474(13)	4	Cl(3)	0 1/2 Z
Cl(3)-Cl(3)	0.3571(7)	4	Cl(3)	1/2 0 Z
Cs - Cl distance			Cs(1)	0 0 Z
			Cs(2)	0 0 0
Cs(1)-Cl(1)	0.3135(22)	1		
Cs(1)-Cl(2)	0.3571(7)	4		
Cs(1)-Cl(3)	0.3456(14)	4		
Cs(2)-Cl(1)	0.3571(7)	4		
Cs(2)-Cl(3)	0.3659(9)	8		



الشكل ٢ . محتويات خلية وحدة واحدة لتركيب $Cs_3Mg_2Cl_7$ ، توضح الخطوط المستمرة خلايا الوحدة من نوع بروفسكايت .

يوضح الجدول (٣) قيم الحدود الوضعية والنهائية للمركب $Cs_3Mg_2Cl_7$.

الجدول ٣ . قيم الحدود الوضعية والنهائية للمركب $Cs_3Mg_2Cl_7$

	Equivalent Position	X	Y	Z	B(Å)^2
Mg	4(e)	0	0	0.4021(8)	2.0
Cs(1)	4(e)	0	0	0.1899(6)	2.0
Cs(2)	2(a)	0	0	0	2.0
Cl(1)	2(b)	0	0	1/2	2.0
Cl(2)	4(e)	0	0	0.3091(5)	2.0
Cl(3)	8(g)	0	1/2	0.1002(4)	2.0

*(Origin at center 4/mmm). Standard deviation in parantheses

المناقشة

يرتبط تركيب المركب $Cs_3Mg_2Cl_7$ بالتركيب البروفسكاتي بطريقة بسيطة فبالرغم أنه لخلية الوحدة ذات التركيب من النوع البروفسكاتي التركيب $CsMgCl_3$ إلا أنه لشريحة أحادية سمكها خليتا وحدة من النوع البروفسكاتي لها تركيب كيميائي $Cs_3Mg_2Cl_7$. والتركيب البللوري لهذا المركب يمكن اعتباره بأنه يتكون من تلك الشرائح المكونة من خليتا وحدة والعمودية على المحور c .

و الشرائح المتعاقبة تم إزاحتها مسافة $a/\sqrt{2}$ في الإتجاه [110] كما يوضحه الشكل (٢) معطية نسبة مثالية قدرها 5:1 .

تقع أيونات السيزيوم Cs^+ (2) في وسط الطبقات فيكون كل أيون محاطاً باثني عشر أيوناً من الكلور Cl^- بينما تكون أيونات السيزيوم Cs^+(1) موضوعة على أسطح الشرائح ولها الترتيب العادي وهو تسعة أيونات كلور .

إن المسافة [Cs(2) - Cl] أكثر تجانساً من المسافات بين [Cs(1) - Cl] وهذا يمكن إيعازه لطبيعة عدم التماثل لمجموعة الترتيب حول Cs(1) .

قيست شدات كل إنعكاس بشكل منظور من خلال تعريض لوح التصوير لزمن دقيق جداً . ووجدنا أن الغياب المنظم للإنعكاسات h+k+l =2n+1 متطابق مع مجموعة الفراغ I4/mmm للمركب $Sr_3Ti_2O_7$.

ولقد تم تصحيح البيانات المقاسة لمعامل التصحيح المعطى من قبل Bond (1959) للبللورة الأسطوانية .

وتم حساب معامل الإمتصاص الخطي المستخدم في برنامج تصحيح الإمتصاص وذلك من معاملات الإمتصاصات الكتلية للعناصر الأصلية المأخوذة من الجداول الدولية (1962) (International Tables for X-ray Crystallography) .

كما تم حساب قيمة معامل الإمتصاص وتساوي $0.73\ cm^{-1}$.

التحليل التركيبي

ابتداءً افترضنا أن لكل ذرة أبعاداً وضعية مثالية ومعامل درجة فردية ذاتية B_{iso} تساوي $2.0\ Å^2$. بعد عدة دورات من تكرار أقل التربيعات least squares انخفض معامل الوثوق : $R_w=\|F_0| - |F_c\| / |F_0|$ إلى 5.8% وكانت الإنتقالات في الأبعاد الذرية جميعها في هذه المرحلة أقل 1/7 من الإنحراف المعياري .

أما جميع معاملات التركيب المحسوبة للإنعكاسات غير المقاسة فإنها أقل من القيمة الصغرى المقاسة وقد تم الحصول على معاملات التشتت الذرية لأيونات السيزيوم Cs^+ والمغنيسيوم Mg^{++} والكلور Cl^- من الجداول الدولية (1974) وذلك لأجل حساب معامل التركيب . وقد تم وضع برنامج للحاسب الآلي(الحاسوب) لهذا الغرض .

يعطى الجدول (١) المعلومات عن خلية الوحدة للمركب ومقارنتها مع المعلومات للمركبات الشبيهة التي تحتوي على Sr Ti O, Rb Cd Cl, Rb Mn Br .

الكثافة التجريبية D_m للعينة تم تعيينها عن طريق وزن العينة بسرعة في الهواء ثم وزنها في تولوين ، وبافتراض صيغتين جزئيتين للمركب لكل خلية وحدة ، حصلنا على توافق بين قيمة الكثافة المحسوبة والمقاسة . والجدول (٢) يوضح البيانات الكاملة للبللورة .

الجدول ١ . أبعاد خلية الوحدة لبعض المركبات

Species	a(nm)	c(nm)	References
$Cs_3Mg_2Cl_7$	0.505(1)	2.630(5)	Our Data
$Rb_3Mn_2Cl_7$	0.537	2.780	Goodyear and Ali (1982)
$Rb_3Cd_2Cl_7$	0.5194	2.635	Seifert and Koknat (1968)
$Sr_3Ti_2O_7$	0.390	2.038	Ruddleston and Propper (1958)

الجدول ٢ . ا لبيانات الكاملة للبلورة $Cs_3Mg_2Cl_7$

F.W	Type	a(nm)	c(nm)	D_m g cm^{-3}	D_x g cm^{-3}	Z	μ (cm^{-1})	λ(nm)
695.51	Tetragonal Cell	0.505	2.63	3.4	3.45	2	0.73	0.07107

تحصيل بيانات الشدة

تم الحصول على بيانات الشدة من الطبقات 0-4 لصور فيزنبرج للمحور a ذات الميل المتساوي وذلك بإستخدام إشعاع MoK_α .

حرارة العينة ببطء إلى درجة حرارة 120 °C حيث تم تثبيتها إلى أن تم التخلص من جميع ماء التبلور في المركبين وبعد ذلك تم رفع درجة الحرارة حتى ذاب المركبان ، وعندها تم إغلاق الأنبوبة عند الإلتواء ونقلت إلى درجة حرارة الغرفة .

ومن المهم أن نوضح هنا أن تفريغ الأنبوبة المحتوية للمركب يعمل على حفظ البللورات لمدة غير محدودة .

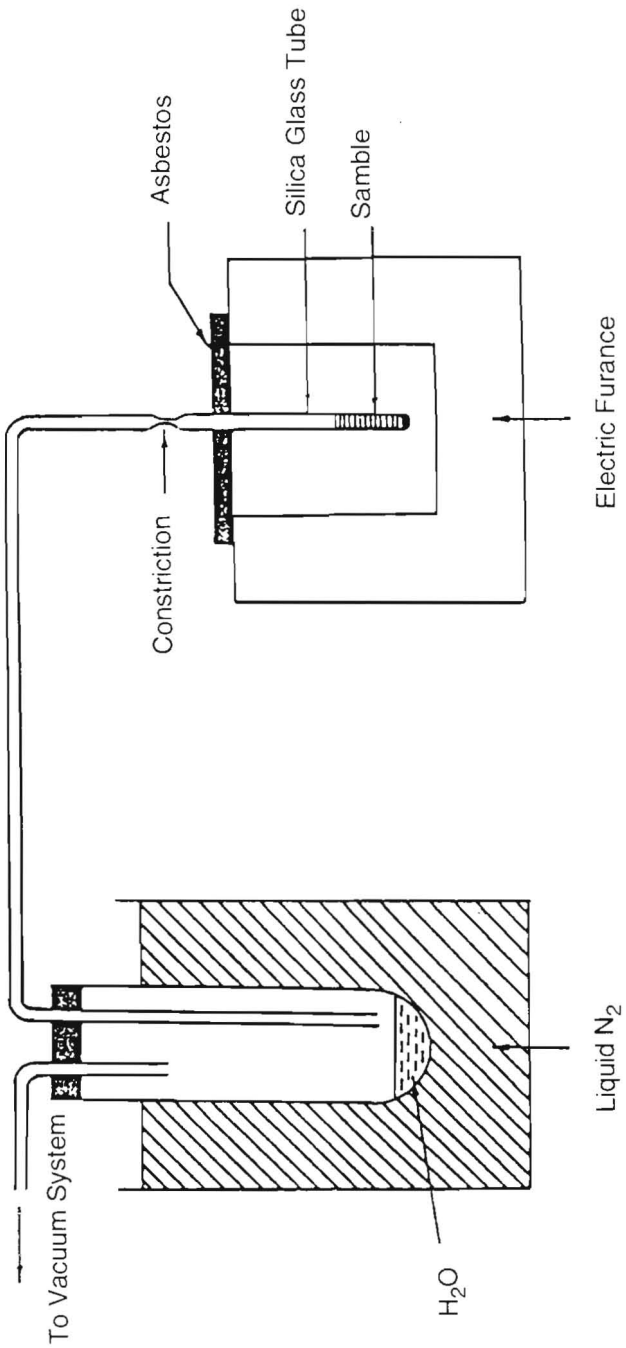
ونظراً لشراهة المركب لإمتصاص بخار الماء فقد تم أختيار بللورات أحادية مناسبة للفحص بالأشعة السينية وذلك في سيل من النيتروجين الجاف ووضعت في أنابيب شعرية تحتوي على خامس أكسيد الفوسفور P_2O_5 مغلقة عند كلا الطرفين بواسطة شمع أسود .

ولقد تم اختيار البللورات من عينة مسحوقة متماسكة وذلك بأستخدام مجهر استقطاب ذو طاقة منخفضة (X35) ، إن البللورة المناسبة لتحقيق المتطلبات لتلك القياسات لها الخاصية الآتية : عند وضعها في حقل المجهر ودورانها بين المستقطبين المتقاطعين أثناء إشعاعها بضوء أبيض متوازي يظهر انطفاء تام على البللورة بالكامل عند وضع معين ، ويعاد الإنطفاء عند دورانها كل 90° .

ولتخفيض امتصاص الأشعة السينية الساقطة وللتمكن من إجراء التصحيح المناسب عليها يجب أن تكون البللورات صغيرة وذات شكل أسطواني . ومن الناحية العملية فلقد أختيرت بللورة بأبعاد mm^3 (0.135 x 0.135 x 0.27) لتحصيل بيانات الشدة .

تعيين أبعاد خلية الوحدة

دلت الصور المأخوذة بطريقة فيزنبرج وطريقة البللورة الدوارة حول المحور a على وجود خلية وحدة رباعية الأضلاع وتم تعيين أبعاد خلية الوحدة من الإنفصال a1-a2 على صورة فيزنبرج ذات طبقة صغيرة بإستخدام طريقة (Main and Woolfson 1963)



الشكل ١ . الأجهزة المستخدمة لتحضير البللورات .

الفراغية له I4/mmm يمكن اعتبار تركيبها البللوري تركيباً وسيطاً بين المركب (بيروفسكايت) $SrTiO_3$ والمركب Sr_2TiO_4 الذي له تركيب المركب $[K_2NiF_4]$. وللمركب $Sr_3Ti_2O_7$ أبعاد خلية الوحدة التالية C = 2.083 Å و a = 0.390 Å والنسبة المحورية c/a تساوي 5/1 تقريباً كما هي الحال في المركب محور البحث $Cs_3Mg_2Cl_7$.

وإذا أضفنا إلى ما سبق حقيقة أنه يوجد جزيئان (Z = 2) لكل خلية وحدة في المركبين المذكورين فإنه يتضح أن هذين المركبين متطابقان تماماً . ولقد افترضنا هذا التطابق منذ البداية وأثبتت معالجتنا الواردة أدناه لهذا المركب صدق هذا الافتراض .

تحضير المركب

يمتاز هذا المركب بشراهته لامتصاص بخار الماء لذا يجب تحضيره عن طريق السماح للمركبين كلوريد السيزيوم CsCl وكلوريد المغنيزيوم $MgCl_2$ بأن يتفاعلا داخل أنبوبة من السليكا مفرغة ومحكمة الإغلاق . ويتم تخزين المركب الناتج عن التفاعل في جو خال من الرطوبة بعد نقله من أنبوبة السليكا . ويوضح الشكل (١) الأجهزة المستخدمة لتحضير المركب حيث تم توصيلها إلى مضخة تفريغ وذلك لتفريغ النظام من الهواء .

وضعت كميات مناسبة من كلوريد السيزيوم CsCl (2.5 gm) وكلوريد المغنيسيوم $MgCl_2 . 6H_2O$ (0.94 gm) في أنبوبة السليكا حجمها بحدود $30\ cm^3$ يوجد إلتواء في عنق الأنبوبة وذلك لتسهيل عملية إقفال الأنبوبة في مرحلة لاحقة ولمنع إمتصاص المواد الصلبة بواسطة البخار المبرد بالنيتروجين الذي يعتبر جزء منه نظام التحضير . وبالإضافة إلى ما سبق فإنه تم تفريغ الأنبوبة إلى ضغط يبلغ حوالي $2x\ 10^{-5}$ torr وذلك لمنع تكون الأكاسيد والأكاسيد المائية . رفعت درجة

التركيب البللوري للمركب $Cs_3Mg_2C1_7$

عبد الرحمن علي العقل و زياد حسين دغيش و عبد الله الجفالي
و خضر محمد الشيباني و الحافظ محمد علي حميدة و عبد الرحمن فلمبان

قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة الملك سعود
ص .ب (٢٤٥٥) - الرياض ١١٤٥١ - المملكة العربية السعودية

الملخص : وجد أن المركب $Cs_3Mg_2Cl_7$ رباعي قائم وله المجموعة الفراغية 14/mmm والأبعاد البللورية $a = 0.505\ (1)$ Å, $c = 2.630\ (5)$ Å وكثافته التجريبية $D_m=3.40\ g\ cm^{-3}$ وكثافته النظرية $D_x = 3.45\ g\ cm^{-3}$ وعدد الجزيئات في وحدة الخلية (Z=2) ومعامل الوثوق R_w يساوي 5.8% .

التركيب البللوري لهذا المركب عبارة عن طبقات من النوع البيروفسكايت المزدوجة المميزة والمجمعة بشكل مواز للمستوى (001) وطبقات أخرى متعاقبة مزاحة بمقدار $a/\sqrt{2}$ في الاتجاه [110] . أما ايونات المغنسيوم Mg^{++} والسيزيوم $Cs^+(1)$ $Cs^+(2)$ فإنها تقع ضمن تلك الطبقات وعمودية على المحور c بحيث أن Z=0 للأيون $Cs^+(2)$ ، $Z = 0.1899(6)$ للأيون $Cs^+(1)$ و Z=0.4021 للأيون Mg^{++} إن كل أيون Mg^{++} منسق كثماني أسطح بواسطة ستة أيونات كلور وكل أيون سيزيوم $Cs^+(2)$ يتصل مع اثني عشر أيون كلور . وكل أيون سيزيوم $Cs^+(1)$ منسق بواسطة تسع أيونات كلور وترتبط أيونات الكلور الواقعة في السطح لطبقة معينة بأيونات السيزيوم $Cs^+(1)$ الواقعة في السطح للطبقة المقابلة .

ونخلص أيضاً في هذا البحث إلى أن التركيب متطابق تماماً مع تركيب المركب $Sr_3Ti_2O_7$.

أفادت البحوث السابقة بأن عدة هاليدات معقدة التركيب مثل $A_3B_2X_7$ والتي لها التركيب البللوري المشابه لتركيب $Sr_3Ti_2O_7$ ذي الشكل الرباعي والمجموعة