

Matematicko-fyzikálny časopis

František Hanic

Kryštalová štruktúra fluorochromanu amónneho NH_4CrO_3F

Matematicko-fyzikálny časopis, Vol. 5 (1955), No. 4, 231--243

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/126848>

Terms of use:

© Mathematical Institute of the Slovak Academy of Sciences, 1955

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

KRYŠTÁLOVÁ ŠTRUKTÚRA FLUOROCHROMANU AMÓNNEHO $\text{NH}_4\text{CrO}_3\text{F}$

FRANTIŠEK HANIC

Obsahom článku je štruktúrna analýza fluorochromanu amónneho $\text{NH}_4\text{CrO}_3\text{F}$. Kosoštvorcová elementárna bunka o rozmeroch $a = 7,56$, $b = 9,10$, $c = 6,02$ Å obsahuje štyri molekuly. Vyhovujúca priestorová grupa je $Pbnm (D_{2h}^{16})$. Bolo zistené približne tetraedrické usporiadanie atómov kyslíka a fluóru okolo chrómu. Pre väzbu Cr—O bola určená medziatómová vzdialenosť 1,60—1,62 Å, pre väzbu Cr—F 1,68 Å. Boli porovnané štruktúry fluorochromanu amónneho so štruktúrou fluorochromanu draselného a chlorochromanu draselného a preberal sa vplyv katiónu NH_4^+ na symetriu štruktúry.

1. Úvod

Štruktúrna analýza fluorochromanu amónneho sa javila zaujímavou predovšetkým z toho dôvodu, že z predbežných prác bola známa štruktúra fluorochromanu draselného KCrO_3F [1], takže z vykonanej štruktúrnej analýzy bolo možné poukázať na vplyv katiónu NH_4^+ na symetriu štruktúry a na jej vzťah k zlúčeninám typu ABX_4 .

2. Určenie rozmerov elementárnej bunky a priestorovej grupy

Fluorochroman amónny kryštaluje v oranžovočervených hranolčekoch kosoštvorcového prierezu, dosahujúcich dĺžku až 20 mm. Kryštáliky, použité na štruktúrnu analýzu, boli pripravené v laboratóriu nášho ústavu. Na ich prípravu bol použitý spôsob, ktorý navrhli Bogvad a Nielsen [2]. Fluorochroman amónny sa účinkom vzdušnej vlhkosti rozkladá, preto sa museli kryštáliky pred snímokovaním nalakovať. Na vytvorenie ochranného náteru sa použil zapónový lak.

Na štruktúrnu analýzu sa použili snímky získané Weissenbergovou metódou a metódou otáčaného monokryštálu. Ako rotačné osi použili sa na zhotovenie Weissenbergových snímok zonálne osi [001] a [100], pričom sa exponovalo so žiarením Mo_K . Rotačné snímky boli zhotovené okolo všetkých

troch kryštalografických osí so žiarením Cu_K . Rotačné snímky použili sa iba na určenie periód identity v smere osi otáčania. Merania, vykonané na Weissenbergových a otáčaných snímkach, viedli ku kosoštvorcovej elementárnej bunke s mriežkovými konštantami

$$a = 7,56 \pm 0,03; b = 9,10 \pm 0,04; c = 6,02 \pm 0,03 \text{ \AA}.$$

Z objemu elementárnej bunky a zo známej hustoty fluorochromanu amónneho ($h = 2,22$) bol určený počet „molekúl“ $\text{NH}_4\text{CrO}_3\text{F}$ v elementárnej bunke, rovný štyrom (výpočet viedol k hodnote 4,007).

Systematická neprítomnosť reflexií bola sledovaná na Weissenbergových snímkach pri reflexiách typu $hk0$ a $0kl$ a na otáčanej snímke pri reflexiách typu $h0l$. Pri reflexiách typu $hk0$ nezistila sa žiadna systematická neprítomnosť, rovina (001) preto môže byť nanajvyš rovina symetrie. Z reflexií typu $0kl$ boli prítomné len reflexie s párnym k . Rovina (100) je preto sklznou rovinou b . Konečne z neprítomnosti reflexií $h + l = 2n + 1$ vyplynulo, že rovina (010) je sklznou rovinou n . Vzhľadom na systematické vynechávanie reflexií sú pre štruktúru fluorochromanu amónneho možné priestorové grupy Pbn a $Pbnm$. Z interpretácie Pattersonových funkcií $P(u, v)$ a $P(v, w)$ vyplynulo, že rovina (001) je rovinou symetrie a vyhovujúcou priestorovou grupou pre štruktúru fluorochromanu amónneho je $Pbnm (D_{2h}^{16})$.

3. Meranie intenzít

Meranie intenzít sa robilo vizuálnym odhadom. Intenzity reflexií zón $hk0$ a $0kl$ sa porovnávali s intenzitnou škálou pre to zhotovenou (vhodný oscilačný obor sa exponoval v postupne rastúcich expozičných dobách). Namerané intenzity boli opravené na Lorenzov a polarizačný faktor, pričom bolo možné v dôsledku použitého krátkovlnného žiarenia vplyv absorpcie zanedbať. Priebeh izotropného teplotného faktora a prevodná konštanta z relatívnej intenzitnej škály na absolútnu boli stanovené metódou, ktorú navrhol Wilson [3].

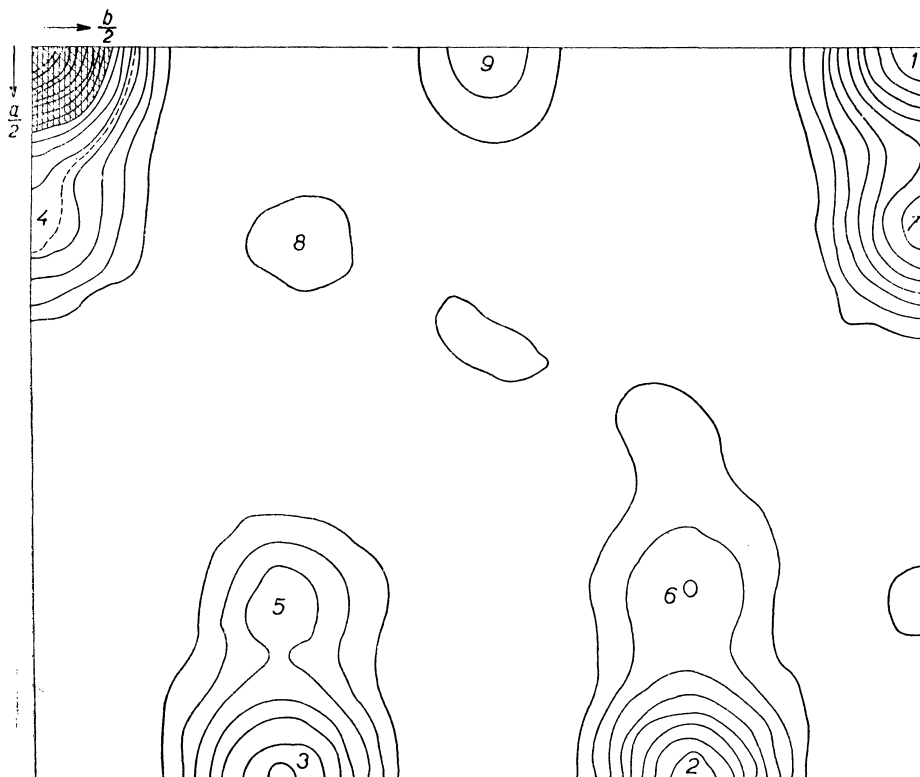
4. Určenie orientácie „molekuly“ fluorochromanu amónneho v elementárnej bunke

Ďalšie údaje pre vykonanie štruktúrnej analýzy boli získané z interpretácie Pattersonových funkcií $P(u, v)$ a $P(v, w)$. Vzhľad Pattersonovej „projekcie“ $P(u, v)$ do roviny (001) je patrný z obr. 1.

Z Pattersonovej projekcie $P(u, v)$, znázornenej na obr. 1, je možné priamo určiť orientáciu „molekuly“ fluorochromanu amónneho v elementárnej bunke. Pretože chróm má oproti kyslíku, fluóru a amóniovému radikálu NH_4^+ značne

väčšie atómové číslo, je možné usporiadanie atómov kyslíka a fluóru okolo chrómu určiť z rozmiestenia maxim, ktoré sú v blízkosti počiatku.

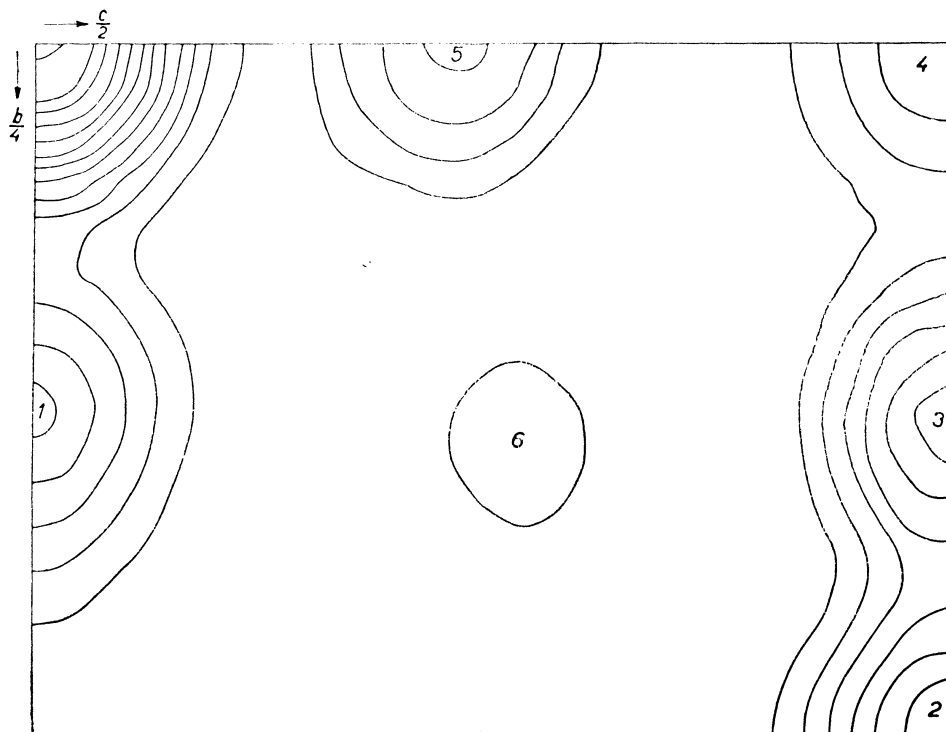
V blízkosti počiatku sú dve maximá: intenzívne maximum 4 o súradniciach $(0,111; 0)$ a maximum 8 o súradniciach $(0,136; 0,144)$ s menšou integrálnou



Obr. 1. Projekcia Pattersonovej funkcie do roviny (001). Vrstevnice sú zakreslené v ľubovoľnej škále.

výškou. Vznik intenzívneho maxima 4 dá sa interpretovať jedine interakciou medzi atómom chrómu a dvojicou kyslíkov, pre ktoré je rovina (001) rovinou symetrie, takže v projekcii do tejto roviny splývajú a javia sa ako jediný atóm s dvojnásobným atómovým číslom. Za predpokladu, že tri kyslíky a fluór sú okolo chrómu približne tetradricky usporiadané, táto dvojica atómov predstavuje hranu tetraédra v smere osi $[001]$. Z polohy maxima 4 dá sa usúdiť, že rovina preložená touto dvojicou atómov a chrómom je približne rovnobežná s rovinou (010). Zvyšujúce dva atómy sa potom musia nachádzať na rovine symetrie. Ich polohu vzhľadom na chróm je možné určiť z polohy maxima 8. Z polohy maxima 8 vyplýva, že zvyšujúce dva atómy tvoria hranu tetraédra, ktorá leží v rovine symetrie a je približne rovnobežná s osou $[010]$.

V Pattersonovej projekcii $P(u, v)$ je možné okrem maxima 4 pozorovať ešte 6 ďalších silných maxim (1–3, 5–7). Z nich najvyššie sú maximá 1–3, pričom maximum 1 o súradniciach $(1/2; 1/2; 0)$ má zhruba dvojnásobnú integrálnu výšku oproti maximám 2 a 3, ktorým prislúchajú súradnice $(1/2;$



Obr. 2. Projekcia Pattersonovej funkcie do roviny (100). Vrstevnice sú zakreslené v ľubovoľnej škále.

0,135), resp. $(1/2; 0,367)$. Existenciu intenzívnych maxim 1–7 v Pattersonovej projekcii $P(u, v)$ je možné vysvetliť jedine interakciou atómov chrómu navzájom a interakciou atómov chrómu s dvojicami kyslíkov, pre ktoré je rovina (001) rovinou symetrie. Z polohy maxim nie je však možné jednoznačne určiť polohu tetraédra CrO_3F^- vzhľadom na sklznú rovinu b a n . Pri rozličných polohách tetraédra CrO_3F^- je totiž možné získať rovnakú polohu hlavných maxim v Pattersonovej projekcii $P(u, v)$. Túto polohu je napr. možné získať voľbou y -ovej súradnice chrómu $1/4 - 0,135/2; 1/4 - 0,367/2; 1/4 + 135/2; 1/4 + 0,367/2$, pričom chróm vzhľadom na sklznú rovinu n môže ležať buď na tejto rovine, alebo môže byť vzhľadom na túto rovinu posunutý v smere osi a .

Zo zvyšujúcich maxim bolo možné maximum 9 vysvetliť interakciou medzi

atómom chrómu a iónom NH_4^+ . Vzhľadom na chróm má NH_4^+ rovnakú x -ovú súradnicu ako chróm, v smere osi b je však posunutý o $1/4$ periódy identity.

Z interpretácie Pattersonovej funkcie $P(u, v)$ bolo možné jednoznačne rozhodnúť o orientácii „molekuly“ fluorochromanu amónneho v elementárnej bunke. Z rozmiestenia atómov súčasne vyplynula prítomnosť roviny symetrie, na základe čoho bolo možné rozhodnúť o priestorovej grupe, ku ktorej svojou symetriou kryštálová štruktúra fluorochromanu amónneho patrí, t. j. bolo možné rozhodnúť o grupe $Pbnm$. Priestorová grupa $Pbnm$ má dve roviny symetrie rovnobežné s rovinou (001): prvá pretína os c v $1/4$, druhá v $3/4$ periódy identity od počiatku.

Prítomnosť roviny symetrie potvrdil aj vzhľad Pattersonovej projekcie $P(v, w)$, znázornenej na obr. 2.

V Pattersonovej projekcii $P(v, w)$ sú prítomné len maximá so súradnicou z rovnou 0 alebo $1/2$, pričom súradnica y je ľubovoľná. Iba maximá, vzniknuté interakciou medzi chrómom a atómami kyslíka, zviazanými rovinou symetrie, majú súradnicu z odlišnú od 0, resp. $1/2$. V Pattersonovej projekcii $P(v, w)$ sú to maximá 5 a 6, z polohy ktorých bolo možné určiť z -ovú súradnicu kyslíkov, neležiacich na rovine symetrie. Zvyšujúci kyslík a fluór nachádzajú sa na jednej rovine symetrie, kým NH_4^+ bolo treba z dôvodov zachovania správnych medziatómových vzdialeností umiestiť na druhej rovine symetrie, posunutej o $1/2$ periódy identity v smere osi c .

5. Určenie polohy „molekuly“ fluorochromanu amónneho v elementárnej bunke

K získaniu ďalších informácií o rozmiestení atómov v elementárnej bunke bolo možné použiť metódu „skúšania a chýb“ („trial-and-error methods“), alebo niektorú exaktnejšiu metódu. Booth [4] vo svojej práci navrhol metódu, podľa ktorej sa dá určiť správna poloha „molekuly“ v elementárnej bunke, ak je známa jej orientácia. Predpokladá sa, že niektorý bod „molekuly“ má v elementárnej bunke ľubovoľné súradnice x_r, y_r, z_r . Správne súradnice tohto bodu sú však $x_r + X, y_r + Y, z_r + Z$, takže celá molekula sa musí paralelne posunúť o vektor, ktorého zložky sú X, Y a Z . Do výrazu pre štruktúrny faktor desadia sa miesto súradníc x_r, y_r, z_r súradnice $x_r + X, y_r + Y, z_r + Z$, pričom sa výraz pre štruktúrny faktor vhodne upraví.

V priestorovej grupe $Pbnm$ má štruktúrny faktor pre reflexie typu $hk0$ tvar

$$F_{hk0} = 4 \sum_{r=1}^{N/4} f_r \cos 2\pi hx \cos 2\pi ky, \quad (1)$$

ak $h + k = 2n$, a

$$F_{hk0} = -4 \sum_{r=1}^{N/4} f_r \sin 2\pi hx \sin 2\pi ky. \quad (2)$$

ak $h + k = 2n + 1$.

Za x a y dosadia sa výrazy $x_r + X$ a $y_r + Y$ a výraz pre štruktúrny faktor sa rozpisíe:

$$F_{(hko)} = -4 \sum_{r=1}^{N/4} f_r \sin 2\pi h (x_r + X) \sin 2\pi k (y_r + Y)$$

$h + k = 2n + 1$

$$= - [A \cos 2\pi l X \cos 2\pi k Y + B \sin 2\pi h X \sin 2\pi k Y + C \cos 2\pi l X \sin 2\pi k Y + D \sin 2\pi h X \cos 2\pi k Y], \quad (3)$$

pričom

$$A = 4 \sum_{r=1}^{N/4} f_r \sin 2\pi h x_r \sin 2\pi k y_r, \quad (4a)$$

$$B = 4 \sum_{r=1}^{N/4} f_r \cos 2\pi h x_r \cos 2\pi k y_r, \quad (4b)$$

$$C = 4 \sum_{r=1}^{N/4} f_r \sin 2\pi h x_r \cos 2\pi k y_r, \quad (4c)$$

$$D = 4 \sum_{r=1}^{N/4} f_r \cos 2\pi h x_r \sin 2\pi k y_r. \quad (4d)$$

Podobne platí:

$$F_{(hko)} = 4 \sum_{r=1}^{N/4} f_r \cos 2\pi h (x_r + X) \cos 2\pi k (y_r + Y)$$

$h + k = 2n$

$$= B \cos 2\pi l X \cos 2\pi k Y + A \sin 2\pi h X \sin 2\pi k Y - D \cos 2\pi l X \sin 2\pi k Y - C \sin 2\pi h X \cos 2\pi k Y. \quad (5)^1$$

Koeficienty A, B, C, D sú dané vzťahmi (4a — 4d) a f_r je atómový faktor pre príslušný atóm a pre danú reflexiu.

Rovnice (3) a (5) je možné s výhodou riešiť pomocou Beeversových—Lipsonových prúžkov, na ktorých sú spočítané hodnoty sínusových a kosínusových funkcií $A \sin u$ a $A \cosh u$ pre u meniace sa po 3, resp. 6°, pričom sa argumenty systematicky menia od 0 do 30 a amplitúdy od 0 do +100 a —100 po jednotke a od ±100 do ±1000 po stovkách. Z ľubovoľných súradníc x_r a y_r , ktoré charakterizujú len orientáciu molekuly, spočítajú sa koeficienty A, B, C, D a vykoná sa rozvoj v smere najprv jednej a potom druhej osi. Tým sa zistí závislosť hodnoty štruktúrneho faktora $F_{(hko)}$ a jeho znamienka od frakčných súradníc X a Y vzhľadom na bod o súradniciach x_r a y_r , zvolený ako počiatok. Riešením pre rovnice (3) a (5) sú také súradnice X a Y , ktoré udávajú polohu

¹ Rovnice (1)—(5) odvodil V. Syneček a súčasne ukázal, že je možné riešiť tieto vzťahy pomocou Beeversových—Lipsonových prúžkov. (Nepublikované.)

bodu s rovnakou číselnou hodnotou, akú má pozorovaný štruktúrny faktor. Pri nenulových reflexiách môže to byť pozitívna alebo negatívna hodnota. Prevedením rozvoja pre ni niekoľko reflexií dajú sa súradnice X a Y určiť jednoznačne. Pri dostatočnom počte nulových reflexií dá sa táto metóda použiť ako štatistická, pričom nezávisí od voľby znamienok jednotlivých reflexií. Pomocou Beeversových—Lipsonových prúžkov vykoná sa rozvoj pre niekoľko nulových reflexií, čím sa pre každú reflexiu získa „mapa“, na ktorej sú uvedené hodnoty štruktúrneho faktora v bodoch, ktorých súradnice sa menia po $\frac{1}{60}$, resp. $\frac{1}{120}$ dĺžky hrany elementárnej bunky. Hodnoty zodpovedajúcich si bodov jednotlivých „máp“ sa spočítajú do výslednej mapy, pričom sa neberie ohľad na ich znamienka. Súradnice bodu, ktorý má na výslednej mape minimálnu hodnotu, sú hľadané súradnice X a Y .

V prípade fluorochromanu amónneho bol ako vzťažný bod zvolený počiatok elementárnej bunky, do ktorého sa umiestil chróm. Dvojici kyslíkov, neležiacych na rovine symetrie, ktoré sa projektujú do spoločného bodu v roviny (001), boli pripísané súradnice (0; -0,124). Je to priemerná hodnota, vypočítaná z polohy maxim 4—7 v Pattersonovej projekcii do roviny (001). Súradnice zvyšujúceho kyslíka a fluóru boli určené z polohy maxima 8 v Pattersonovej projekcii do roviny (001). Pretože nie je dôvod, aby fluór štatisticky zaujímal polohy jednotlivých atómov v rohoch tetraédra CrO_3F^- , bol umiestený do jednej zo štvorpočetných polôh na rovine symetrie. Fluóru sa pripísali súradnice (0,136; 0,144), kým kyslík sa umiestil symetricky vzhľadom na os [100] do bodu o súradniciach (0,136; -0,144). Pre NH_4^+ boli zvolené súradnice (0; 0,250). Pre štatistický výpočet bolo použité 19 nulových reflexií: 130, 150, 190, 1. 11. 0, 360, 380, 420, 460, 550, 560, 640, 730, 750, 830, 840, 850, 870, 910 a 930. Z dôvodov symetrie stačilo urobiť výpočet do $\frac{1}{2}$ oboch periód identity a i b .

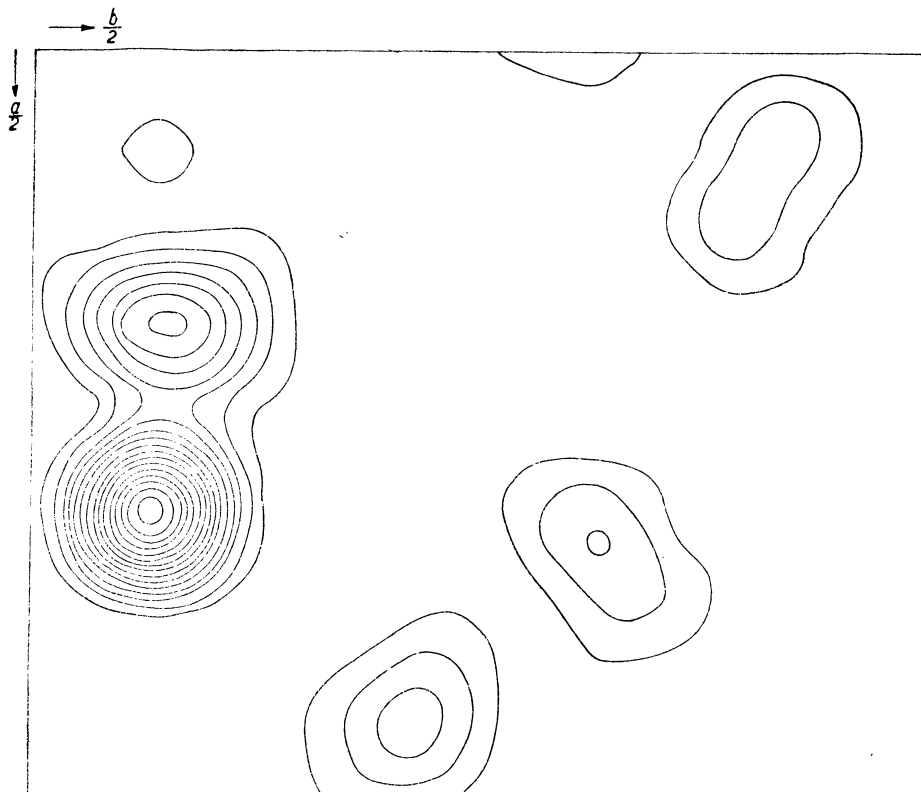
Minimálnu hodnotu mal na výslednej mape bod o súradniciach (0,314; 0,065). Do tohto bodu sa celá „molekula“ $\text{NH}_4\text{CrO}_3\text{F}$ paralelne posunula a z nových polôh atómov bolo už možné spočítať znamienka všetkých reflexií (výpočet fáz štruktúrnych faktorov sa v dôsledku existencie stredu symetrie v počiatku elementárnej bunky obmedzuje na výpočet znamienok).

6. Spresňovanie súradníc atómov

Štatistická metóda viedla k určeniu približných polôh atómov v elementárnej bunke. Približné polohy atómov boli ďalej spresnené výpočtom projekcie elektrónovej hustoty do roviny (001). K výpočtu znamienok koeficientov Fourierovho rozvoja $\rho(x, y)$ použili sa hodnoty atómových faktorov, uvedených pre O^{-2} v *Internationale Tabellen*, pre NH_4^+ hodnoty, ktoré uviedol

Pauling [5], pre chróm hodnoty, ktoré uviedli Niekerk a Schoening [6]. Nezávislá časť projekcie elektrónovej hustoty do roviny (001) je znázornená na obr. 3.

Z projekcie elektrónovej hustoty boli odpočítané súradnice atómov x a y parabolickou metódou podľa Bootha [4]. Zo spresnených súradníc boli opäť



Obr. 3. Projekcia elektrónovej hustoty do roviny (001). Vrstevnice sú zakreslené v ľubovoľnej škále.

vypočítané štruktúrne faktory. Pritom ani v jednom prípade nedošlo k zmene znamienka. K výpočtu konečných súradníc atómov bola použitá metóda najmenších štvorcov. Poloha chrómu sa oproti polohe vypočítanej štatistickou metódou zmenila len nepatrne.

Pre spresnenie z -ových súradníc bola vypočítaná projekcia elektrónovej hustoty do roviny (100). Na výpočet znamienok koeficientov Fourierovho rozvoja použili sa y -ové súradnice atómov, určených z projekcie do roviny (001), a z -ové súradnice, stanovené interpretáciou Pattersonovej funkcie $P(v, w)$. Z -ová súradnica chrómu, fluóru a kyslíka, ležiacich na rovine symetrie, bola zvolená $1/4$, pre NH_4^+ bola zvolená $3/4$ a dvom kyslíkom, neležiacim na rovine

Tabuľka 1

Namerané a vypočítané hodnoty molekulárnych štruktúrnych faktorov

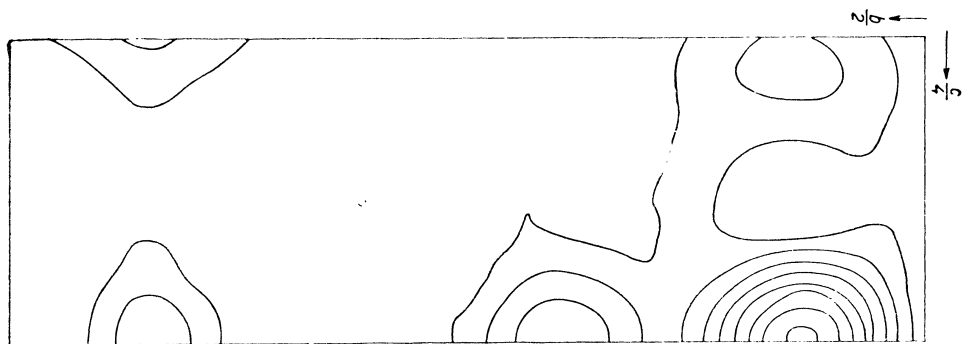
<i>hkl</i>	$ F_0 $	F_c	<i>hkl</i>	$ F_0 $	F_c	<i>hkl</i>	$ F_0 $	F_c
020	14,9	+13,4	520	2,7	+ 1,4	025	12,4	-10,8
040	7,5	- 8,0	530	3,7	- 4,1	041	6,7	- 4,5
060	16,0	-15,7	540	10,2	+11,2	042	0	+ 0,3
080	13,2	-15,4	550	0	- 2,2	043	3,6	- 0,5
110	7,8	- 7,9	560	0	- 1,8	044	3,6	- 3,9
120	16,2	-16,5	570	3,9	+ 1,6	045	8,2	- 4,9
130	0	+ 0,5	580	0	- 0,6	061	11,2	-12,3
140	23,5	-24,1	590	4,4	+ 3,0	062	4,8	+ 2,6
150	0	0	600	11,0	+10,4	063	7,9	+ 8,9
160	7,3	- 8,3	610	3,6	+ 4,6	064	10,8	- 8,9
170	5,2	+ 6,8	620	5,4	+ 4,0	065	5,5	- 6,4
180	3,8	+ 5,3	630	2,8	+ 0,8	066	4,1	+ 2,4
190	0	- 1,8	640	0	- 1,3	081	0,	+ 0,2
1.10.0	5,2	+ 5,2	650	3,8	+ 3,6	082	9,2	+ 7,8
1.11.0	0	+ 0,9	660	3,5	- 2,5	083	0	+ 2,4
1.12.0	4,2	+ 5,3	670	0	+ 1,4	084	10,0	- 9,9
200	18,0	-18,2	680	5,4	- 6,0	085	0	+ 1,7
210	6,6	+ 7,0	710	3,0	+ 3,3	086	4,4	+ 5,4
220	13,5	-15,6	720	9,3	- 9,8	0.10.0	0	+ 1,3
230	2,4	- 4,3	730	0	- 1,3	0.10.1	6,8	+ 5,3
240	4,5	+ 5,4	740	8,7	- 9,9	0.10.2	0	+ 0,7
250	2,8	+ 1,9	750	0	+ 0,6	0.10.3	5,8	- 1,8
260	9,0	+ 8,1	760	3,4	- 4,7			
270	4,3	+ 7,1	800	10,0	-12,4			
280	7,1	+ 6,5	810	2,6	+ 4,6			
310	2,3	+ 2,3	820	5,1	- 4,2			
320	9,2	+10,1	830	0	+ 0,1			
330	8,1	+11,3	840	0	+ 1,6			
340	12,9	+13,5	850	0	- 0,6			
350	5,9	- 6,0	860	6,0	+ 6,4			
360	0	- 0,8	870	0	+ 0,6			
370	4,5	- 2,0	880	6,8	+ 6,5			
380	0	- 2,1	910	0	- 0,8			
390	3,7	- 2,9	920	4,4	+ 4,1			
3.10.0	3,9	- 4,7	930	0	+ 1,0			
400	2,5	- 3,0	940	5,8	+ 6,5			
410	2,2	- 2,2	002	26,8	-27,3			
420	0	- 1,7	004	26,5	+27,8			
430	10,8	- 9,9	006	8,8	-11,9			
440	2,2	+ 3,1	008	8,1	+ 8,9			
450	5,8	- 4,7	021	18,3	-20,0			
460	0	+ 0,4	022	0	- 0,5			
470	3,2	- 3,1	023	9,8	+ 8,6			
510	4,3	- 1,6	024	8,7	+ 6,6			

symetrie, bola z polohy maxím 5 a 6 určená z-ová súradnica 0,032, resp. 0,468. Nezávislá časť projekcie elektrónovej hustoty do roviny (100) je znázornená na obr. 4.

Zhoda pozorovaných štruktúrnych faktorov a štruktúrnych faktorov vy-

počítaných z konečných polôh atómov je uvedená v tab. 1. Korekčný faktor $R = \frac{\sum ||F_o| - |F_e||}{\sum |F_o|}$ pre zónu reflexií $hk0$ je 0,20 (0,14 bez nulových reflexií) a pre zónu $0kl$ je 0,18 (0,16 bez nulových reflexií).

Konečné hodnoty frakčných súradníc sú uvedené v tab. 2.



Obr. 4. Projektia elektrónovej hustoty do roviny (100). Vrstevnice sú zakreslené v ľubovoľnej škále.

Tabuľka 2
Konečné frakčné súradnice atómov

$4\text{Cr} \left(x, y, \frac{1}{4} \right); \left(\bar{x}, \bar{y}, \frac{3}{4} \right); \left(\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{3}{4} \right); \left(\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{4} \right)$	$x_{\text{Cr}} = 0,312$
	$y_{\text{Cr}} = 0,066$
$4\text{O}_1 \left(x, y, z \right); \left(\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z \right); \left(\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2} + z \right); \left(\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \bar{z} \right)$	$x_{\text{O}_1} = x_{\text{O}_2} = 0,187$
	$y_{\text{O}_1} - y_{\text{O}_2} = 0,080$
	$z_{\text{O}_1} = 0,032$
	$z_{\text{O}_2} = 0,468$
$4\text{O}_3 \left(x, y, \frac{1}{4} \right); \left(\bar{x}, \bar{y}, \frac{3}{4} \right); \left(\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{3}{4} \right); \left(\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{4} \right)$	$x_{\text{O}_3} = 0,093$
	$y_{\text{O}_3} = 0,409$
$4\text{F} \left(x, y, \frac{1}{4} \right); \left(\bar{x}, \bar{y}, \frac{3}{4} \right); \left(\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{3}{4} \right); \left(\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{4} \right)$	$x_{\text{F}} = 0,456$
	$y_{\text{F}} = 0,207$
$4\text{NH}_4 \left(x, y, \frac{3}{4} \right); \left(\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{4} \right); \left(\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{4} \right); \left(\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{3}{4} \right)$	$x_{\text{NH}_4} = 0,336$
	$y_{\text{NH}_4} = 0,327$

7. Rozbor štruktúry

Kryštálové štruktúry zlúčenín typu ABX_4 dajú sa rozdeliť podľa usporiadania atómov X okolo centrálného atómu B v skupine BX_4 do troch tried [7]: na zlúčeniny 1. s pravidelným tetraedrickým usporiadaním, 2. s deformovaným tetraedrickým usporiadaním a 3. s rovinným usporiadaním atómov X okolo centrálného atómu B.

Do prvej skupiny patria prevažne ióny BX_4 s nízkym atómovým číslom centrálného atómu B, napr. SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , BF_4^- , ClO_4^- , CrO_4^{2-} , MnO_4^- , SeO_4^{2-} . S výnimkou farebných iónov CrO_4^{2-} a MnO_4^- existujú v nich rovnaké vzdialenosti B—X, rovné 1,5 Å. Je to najpočetnejšia a najdôležitejšia skupina iónov. Druhú skupinu tvoria predovšetkým ióny s vysokým atómovým číslom centrálného atómu B, napr. MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , ReO_4^- , JO_4^- . Deformácia nastáva kompresiou tetraédra pozdĺž dvojskrutnej osi, čo v extrémnom prípade môže viesť k štvorcovému rovinnému usporiadaniu atómov X okolo centrálného atómu B. Rovinné usporiadanie v skupine BX_4 majú ióny $Ni(CN)_4^{2-}$, $PdCl_4^{2-}$, $PtCl_4^{2-}$.

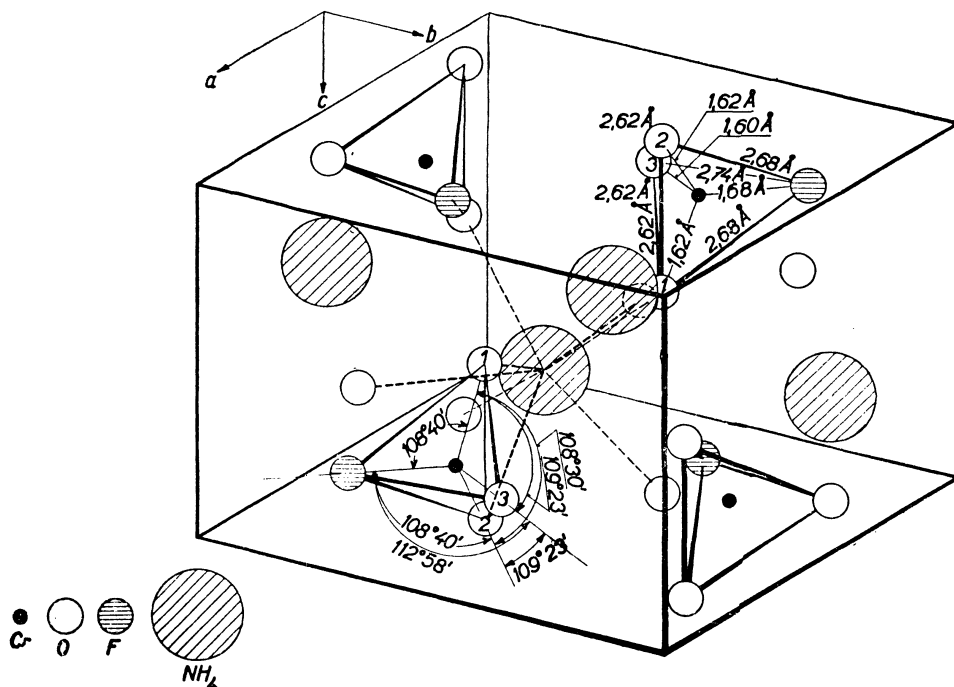
Ióny CrO_4^{2-} radia sa k prvej skupine zlúčenín s pravidelným tetraedrickým usporiadaním atómov X okolo centrálného atómu B. Nahradenie jedného z atómov kyslíka atómom fluóru geometricky nevedie k značnejšej deformácii tetraédra CrO_3F , pretože polomery iónov O^{2-} a F^- sú približne rovnaké [7]. Kryštálové štruktúry fluorochromanov je preto možné zaradiť tiež do prvej skupiny zlúčenín typu ABX_4 .

Na štruktúrny typ fluorochromanov, t. j. na vzájomné usporiadanie iónov CrO_3F^- a A^+ ($A = Li, Na, K, Cs, NH_4^+$) má predovšetkým vplyv veľkosť polomeru katiónu A^+ a jeho povaha. V tomto ohľade je zaujímavé predovšetkým porovnanie štruktúry fluorochromanu draselného a amónneho. Tieto zlúčeniny nie sú ani pri približne rovnakých polomeroch iónov K^+ a NH_4^+ izoštruktúrne. To je spôsobené sklonom iónov NH_4^+ tvoriť vodíkové mostíky, čo vedie k zníženiu symetrie štruktúry. Kým kryštálová štruktúra fluorochromanu draselného $KCrO_3F$ má tetragonálnu symetriu a vyhovujúcou priestorovou grupou pre štruktúru scheelitového typu je $I4_{1/a}$ (C_{4h}^1), kryštálová štruktúra fluorochromanu amónneho NH_4CrO_3F má kosoštvorcovú symetriu.

Centrálne atómy Cr^{6+} a katióny NH_4^+ tvoria v štruktúre NH_4CrO_3F v smere osi [010] cik-cakovite prebiehajúcu refaz s medziatómovými vzdialenosťami $Cr-Cr = 4,65$ Å, $NH_4-NH_4 = 4,73$ Å, $Cr-NH_4 = 3,84$ a $3,88$ Å. Kým koordinácia atómov chrómu okolo chrómu je približne tetraedrická so vzdialenosťami $Cr-Cr = 2 \times 4,31$ a $2 \times 4,65$ Å, ióny NH_4^+ tvoria okolo chrómu oktaedrické usporiadanie so vzdialenosťami $Cr-NH_4 = 2 \times 3,84$, $2 \times 3,88$, $3,73$, $4,08$ Å. Koordinácia atómov chrómu okolo iónu NH_4^+ je obdobná. V najbližších vzdialenostiach od iónu NH_4^+ je 10 usedných iónov NH_4^+ v približne rovnakých vzdialenostiach $2 \times 4,73$, $4 \times 5,01$, $4 \times 5,03$ Å.

Zaujímavá je koordinácia atómov kyslíka a fluóru okolo iónu NH_4^+ . Vo

vzdialenosti menšej ako 3,1 Å je sedem atómov kyslíka a jeden atóm fluóru. Z nich štyri atómy (jeden fluór + tri kyslíky) sú vo vzdialenosti menšej ako 2,9 Å. Na obr. 5 je vyznačená táto koordinácia atómov kyslíka a fluóru okolo jedného z iónov NH_4^+ pomocou prerušovaných čiar, pričom pre úplnosť sú dokreslené aj atómy zo susedných elementárnych buniek. Pri štyroch naj-



Obr. 5. Elementárna bunka fluorochromanu amónneho $\text{NH}_4\text{CrO}_3\text{F}$ v axonometrickom zobrazení.

kratších medziatómových vzdialenostiach je čiarkovanie zosilnené. Zo štyroch najbližších atómov fluór je vo vzdialenosti 2,89 Å a tri kyslíky vo vzdialenostiach $2 \times 2,87$ a 2,90 Å. Veľkosť týchto medziatómových vzdialeností poukazuje na pravdepodobnú existenciu vodíkových mostíkov typu $\text{N}-\text{H} \dots \text{O}$, resp. $\text{N}-\text{H} \dots \text{F}$ medzi iónom NH_4^+ a štyrmi najbližšími atómami kyslíka a fluóru. Tieto štyri atómy sú usporiadané okolo iónu NH_4^+ približne tetraedricky. Uhly tohto tetraedrického usporiadania sú 61° , 81° , 81° , 126° , 129° a 129° . Týmto spôsobom viaže každý ión NH_4^+ tri ióny $(\text{CrO}_3\text{F})^-$: z jedného iónu $(\text{CrO}_3\text{F})^-$ viaže dva atómy kyslíka, z ďalších dvoch iónov $(\text{CrO}_3\text{F})^-$ po jednom atóme kyslíka a fluóru. To súčasne znamená, že každý ión $(\text{CrO}_3\text{F})^-$ je viazaný k trom iónom NH_4^+ . Ďalšie štyri najbližšie atómy kyslíka sú vo vzdialenostiach $2 \times 3,08$ a $2 \times 3,03$ Å.

Pri fluorochromane amónnom atómy fluóru a kyslíka okolo chrómu v skupine $(\text{CrO}_3\text{F})^-$ tvoria pravidelný tetraéder. Pre vzdialenosti $\text{Cr}-\text{O}$ vychádza

hodnota 1,62, 1,62 a 1,60 Å. Je to v zhode s hodnotami, ktoré zistili pre štruktúry chromanov Zachariassen [8] a Clous [9]: 1,60, resp. 1,64 Å a pre štruktúru fluorochromanu draselného 1,58 Å. Je však oniečo väčšia ako hodnota zistená pre medziatómovú vzdialenosť Cr—O v štruktúre chlorochromanu draselného (1,53 Å) [10]. Medziatómová vzdialenosť Cr—F v tetraédri $(\text{CrO}_3\text{F})^-$ má hodnotu 1,68 Å. Väzby Cr—O, resp. Cr—F zvierajú v tetraédri $(\text{CrO}_3\text{F})^-$ takéto uhly: $108^\circ 30'$, $108^\circ 40'$, $108^\circ 40'$, $109^\circ 23'$, $109^\circ 23'$ a $112^\circ 58'$. Usporiadanie atómov v tetraédri $(\text{CrO}_3\text{F})^-$ je patrné z obr. 5.

Najkratšia vzdialenosť O—O, resp. O—F pre atómy zo susedných tetraédrov je 3,20 Å. Rovina preložená chrómom a hranou tetraédra $(\text{CrO}_3\text{F})^-$ v smere osi [001] zvierá s rovinou (010) uhol $7^\circ 41'$.

Zaujímavé je umiestenie fluóru v elementárnej bunke. V prípade fluorochromanu draselného KCrO_3F fluór štatisticky zastupuje všetky polohy atómov v rohoch tetraédra $(\text{CrO}_3\text{F})^-$. V štruktúre fluorochromanu amónneho fluór zaujíma štvorpočetnú polohu (*c*) na rovinu symetrie, takže štatistické zastupovanie v tomto prípade nenastáva. V projekcii do roviny (001) bolo možné zistiť polohu fluóru na základe najväčšej medziatómovej vzdialenosti B—X (v polohách fluóru je integrálna výška elektrónovej hustoty len o málo vyššia ako integrálna výška elektrónovej hustoty v polohách kyslíka).

Tabuľka 3
Medziatómové vzdialenosti

Cr—O ₁ : 1,62 Å	O ₁ —O ₂ : 2,62 Å
Cr—O ₂ : 1,62 Å	O ₁ —O ₃ : 2,62 Å
Cr—O ₃ : 1,60 Å	O ₂ —O ₃ : 2,62 Å
Cr—F : 1,68 Å	O ₁ —F : 2,68 Å
	O ₂ —F : 2,68 Å
	O ₃ —F : 2,74 Å
NH ₄ —O ₁ : 2,87 3,03; 3,08 Å	Cr—Cr : 4,65; 4,31 Å
NH ₄ —O ₂ : 2,87; 3,03; 3,08 Å	NH ₄ —NH ₄ : 4,73; 5,01; 5,03 Å
NH ₄ —O ₃ : 2,90 Å	Cr—NH ₄ : 3,84; 3,88; 3,73; 4,08 Å
NH ₄ —F : 2,89; 3,33 Å	

Došlo 4. IV. 1955

Ústav technickej fyziky
Československej akadémie vied, Praha

LITERATÚRA

1. Ketelaar J. A. A., Wegerif E., Rec. trav. chim. Pays Bas, 57 (1938), 1269—1275.
2. Bogvad R., Nielsen A. H., Acta Cryst. 4 (1951), 77. 3. Wilson A. J. C., Nature 150 (1942), 151. 4. Booth A. D., Fourier Technique in X-ray Organic Structure Analysis, Cambridge Univ. Press 1948, 62—65. 5. Pauling L., Z. Krist. 85 (1933), 380—391.
6. Van Niekerk J. N., Schoening F. R. L., Acta Cryst. 4 (1951), 382. 7. Evans R. C., Einführung in die Kristallchemie, Johann Ambrosius Barth Verlag, Leipzig (1954) 198—206; 134—135. 8. Zachariassen W. H., Zeigler G. E., Z. Krist. 80 (1931), 164.
9. Clouse J. H., Z. Krist. 83 (1932), 161. 10. Helmholtz L., Foster W. R., J. Amer. chem. Soc. 72 (1950), 4971—4974.