

KRYŠTÁLOVÁ ŠTRUKTÚRA FLUOROCHROMANU AMÓNNEHO $\text{NH}_4\text{CrO}_5\text{F}$

FRANTIŠEK HANIC

Obsahom článku je štruktúrna analýza fluorochromanu amónneho $\text{NH}_4\text{CrO}_5\text{F}$. Kosoštvorcová elementárna bunka o rozmeroch $a = 7,56$, $b = 9,10$, $c = 6,02$ Å obsahuje štyri molekuly. Vyhovujúca priestorová grupa je $Pnma$ (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_5F [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. Kryštalíky, 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 kryštalíky pred snímkovaním 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 snímkov 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 . Rotované snímky použili sa iba na určenie periód identít v smere osí 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“ $\text{NH}_4\text{CrO}_5\text{F}$ v elementárnej bunke, rovný štyrom (výpočet viedol k hodnote 4,007).

Systematická neprítomnosť reflexii bola sledovaná na Weissenbergových snímkach pri reflexiách typu $hk0$ a $0kl$ a na otáčanej snímke pri reflexiách typu hcl . Pri reflexiách typu $hk0$ nezistila sa žiadna systematická neprítomnosť, rovina (001) preto môže byť nanejvýš rovinou symetrie. Z reflexii typu $0kl$ boli prítomné len reflexie s párnym k . Rovina (100) je preto sklznou rovinou b. Konečne z neprítomnosti reflexii $h + l = 2n + 1$ vyplývalo, že rovina (010) je sklznou rovinou n . Vzhľadom na systematické vylúčavanie reflexii sú pre štruktúru fluorochromanu amónneho možné priestorové grupy Pbn a $Pbnm$. Z interpretácie Pattersonových funkcií $P(u, v)$ a $P(v, w)$ vyplývalo, 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 reflexii zón $hk0$ a $0kl$ sa porovnávali s intenzitou škálou pre to zhotovenou (vhodný oscilačný obor sa exponoval v postupne rastúcich expozičných dobách). Namierané intenzity boli opravené na Lorenzov a polarizačný faktor, pričom bolo možné v dôsledku použitého krátkovlnného žiarenia vplyv absorpcie zanedbať. Príbeh izotropného teplotného faktora a prevodná konštanta z relatívnej intenzitnej škály na absolútnu boli stanovené metódou, ktorú navrhol Wilson [3].

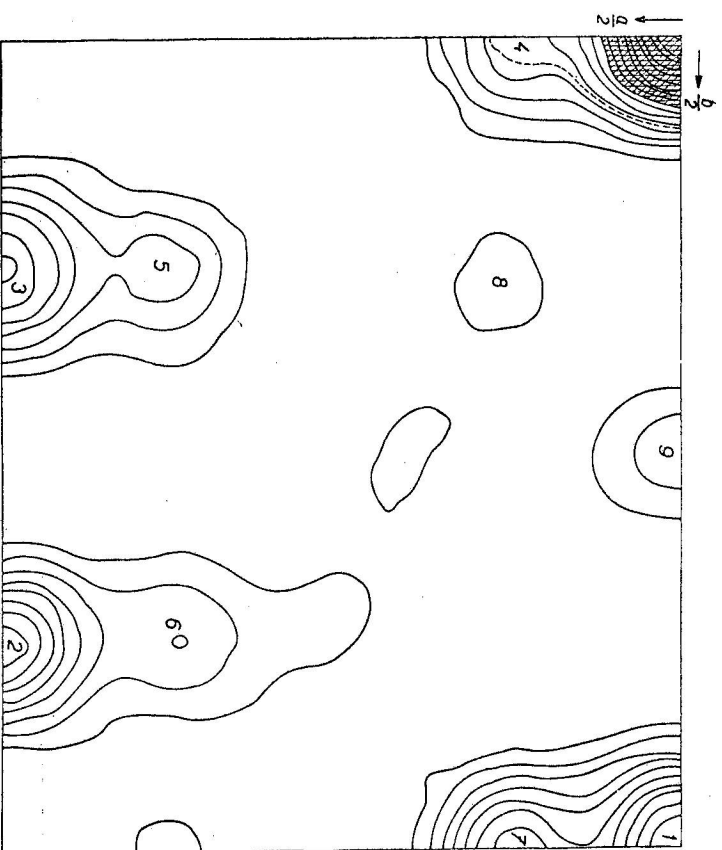
4. Určenie orientácie „molekuly“ fluorochromanu amónneho v elementárnej bunke

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 maxím, ktoré sú v blízkosti počiatku.

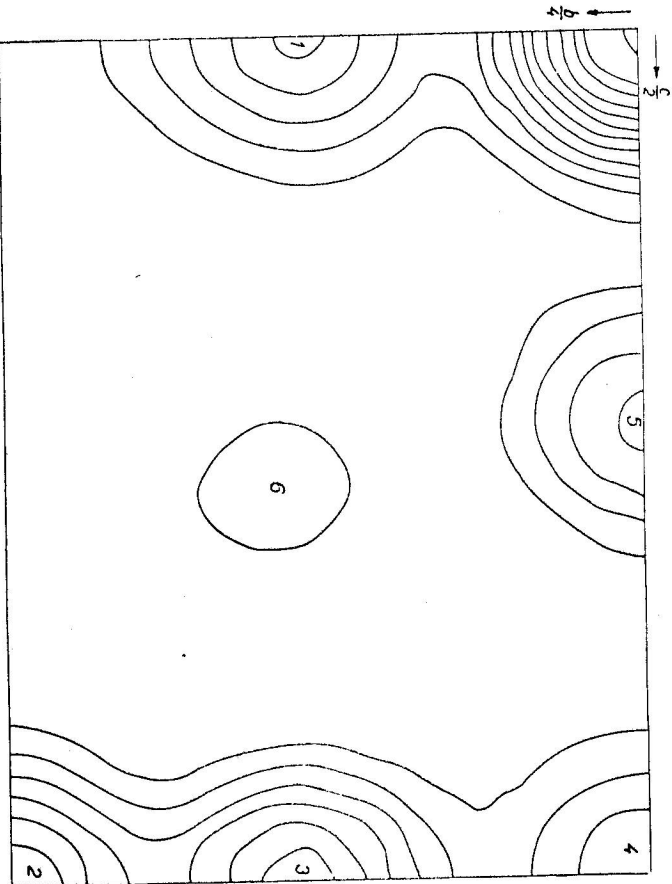
V blízkosti počiatku sú dve maximá: intenzívne maximum 4 o súradniciach (0,111; 0) a maximum 8 o súradniciach (0,136; 0,144) s menšou integrálnou



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 splyývajú a javia sa ako jediný atóm s dvojnásobným atómovým číslom. Za predpokladu, že tri kyslíky a fluór sú okolo chrómu približne tetradričky 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 poloha 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 intenzitu výšku oproti maximám 2 a 3, ktorým prislúchajú súradnice (1/2;



Obr. 2. Projekcia Pattersonovej funkcie do roviny (100). Vrstevnice sú zakreslané 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_2F —vzhľadom na sklznú rovinu b a n . Pri rozličných polohách tetraédra CrO_2F —je totiž možné získať rovnakú polohu hlavných maxim v Pattersonovej projekcii $P(u, v)$. Túto polohu je napr. možné získať voľbou g -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 z -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 kryštalová štruktúra fluorochromanu amónneho patrí, t. j. bolo možné rozhodnúť o grupe P_{2mm} . Priestorová grupa P_{2mm} má dve roviny symetrie rovnobežné s rovinou (001): prvá prechádza os c v $1/4$, druhá v $3/4$ periódy identity od počiatku.

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

V Pattersonovej projekcii $P(u, v)$ 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, vziazanými rovinou symetrie, majú súradnicu z odlišnú od 0, resp. $1/2$. V Pattersonovej projekcii $P(u, v)$ sú to maximá 5 a 6, z polohy ktorých bolo možné určiť z -ovú súradnicu kyslíkov, neležiacich na rovine symetrie. Zvyšujúci kyslík a fluor 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 „skrišania a chybn“ („trial-and-error methods“), alebo niektorú exaktniejšiu 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, y, z . 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 dosadia sa miesto súradnice x, y, z , súradnice $x_r + X, y_r + Y, z_r + Z$, pričom sa výraz pre štruktúrny faktor vhodne upraví.

V priestorovej grupe P_{2mm} má štruktúrny faktor pre reflexie typu $hkl0$ tvar

$$F_{hkl0} = 4 \sum_{r=1}^{N/4} f_r \cos 2\pi r h x \cos 2\pi r k y, \quad (1)$$

ak $h + k = 2n, a$

$$F_{hkl0} = -4 \sum_{r=1}^{N/4} f_r \sin 2\pi r h x \sin 2\pi r k y, \quad (2)$$

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

Za x a y dosadia sa výrazy x , $+X$ a y , $+Y$ a výraz pre štruktúrny faktor sa rozpisuje:

$$F_{(hko)} = -4 \sum_{r=1}^{N/4} f_r \sin 2\pi h(x, +X) \sin 2\pi k(y, +Y) \\ h + k = 2n + 1 \\ = -[A \cos 2\pi l X \cos 2\pi k Y + B \sin 2\pi h X \sin 2\pi k Y \\ + C \cos 2\pi l X \sin 2\pi k Y + D \sin 2\pi h X \cos 2\pi k Y]. \quad (3)$$

prícom

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

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

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

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

Podobne platí:

$$F_{(kso)} = 4 \sum_{r=1}^{N/4} f_r \cos 2\pi h(x, +X) \cos 2\pi k(y, +Y)$$

$h + k = 2n$

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

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 prířzkov, na ktorých sú spočítané hodnoty sinusových a kosinusových funkcií A sinhu a A coshu 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 Kubovolyňých súradníc x , a y , 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. Syněček a súčasne ukázal, že je možné riešiť tieto vzťahy pomocou Beeversových—Lipsonových prířzkov. (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 jednoducho. Pri dostatočnom počte nulových reflexií dá sa táto metóda použiť ako štatistická, pričom nezávisí od voľby znamienok jednotlivých reflexií. Pomocou Beeversových—Lipsonových prířzkov 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, neležiacich na rovne symetrie, ktoré sa projektujú do spoločného bodu v rovine (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 pochy jednotlivých atómov v rohoch tetraédra CrO_4F^- , bol umiestený do jednej zo štvorpočetných polôh na rovne 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 .

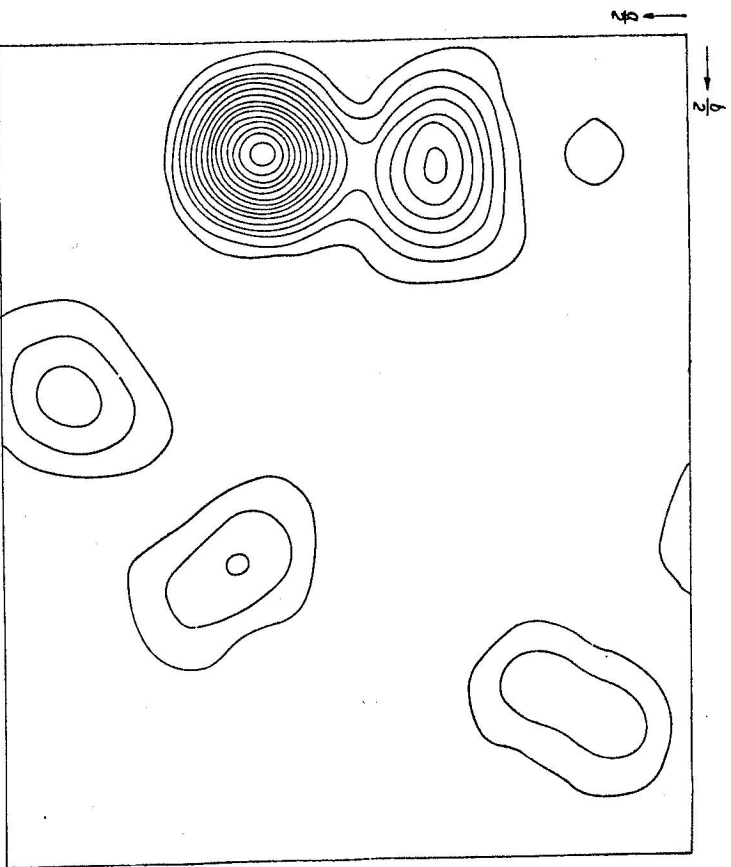
Minimálnu hodnotu mal na výslednej mape bod o súradniciach (0,314; 0,065). Do tohto bodu sa celá „molekula“ $\text{NH}_4\text{CrO}_4\text{F}$ paralelne posunula a z nových polôh atómov bolo už možné spočítať znamienka všetkých reflexií (výpočet fáz štruktúrnych faktorov sa v dôsledku existencie stredn 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 $\varrho(x, y)$ použili sa hodnoty atómových faktorov, uvedených pre O^{-2} v *Internationalen 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 spravených súradnic 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 súradnic atómov bola použitá metóda najmenších štvorcov. Poloha chrómu sa oproti polohe vypočítanej štatistickou metódou zmenila len nepatrne.

Pre spravenie z-ových súradnic bola vypočítaná projekcia elektrónovej hustoty do roviny (100). Na výpočet znamienok koeficientov Pourterovho rozvoja použili sa y -ové súradnice atómov, určených z projekcie do roviny (001), a z-ové súradnice, stanovené interpretáciou Pattersonovej funkcie $P(u, w)$. 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

Tabulka 1

Namerané a vypočítané hodnoty molekulárnych štruktúrnych faktorov

hkl	$ F_o $	F_c	hkl	$ F_o $	F_c	hkl	$ F_o $	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	+1,3	066	4,1	+2,4
190	0	+1,8	640	0	+0,8	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	+1,7
200	18,0	-18,2	680	5,4	+6,0	085	0	+5,4
210	6,6	+7,0	710	3,0	+3,3	086	4,4	+1,3
220	13,5	-15,6	720	9,3	+9,8	010,1	0	+5,3
230	2,4	+4,3	730	0	-1,3	010,2	6,8	+0,7
240	4,5	+5,4	740	8,7	+9,9	010,3	5,8	-
250	2,8	+1,9	750	0	+0,6			
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 maxim 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.

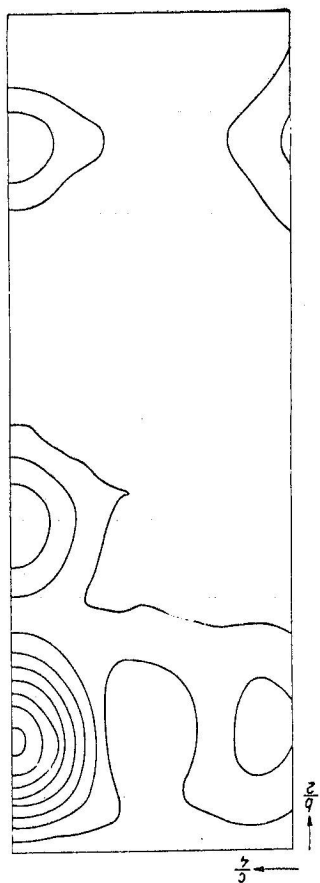
Zhoda pozorovaných štruktúrnych faktorov a štruktúrnych faktorov vy-

počítaných z konečných polôh atómov je uvedená v tab. 1. Korekčný faktor

$$R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|} \text{ pre zónu reflexii } h_00 \text{ je } 0,20 \text{ (} 0,14 \text{ bez nulových reflexii)}$$

a pre zónu $0kl$ je $0,18$ ($0,16$ bez nulových reflexii).

Konečné hodnoty frakčných súradníc sú uvedené v tab. 2.



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

Tabuľka 2
Konečné frakčné súradnice atómov

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

7. Rozbor štruktúry

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

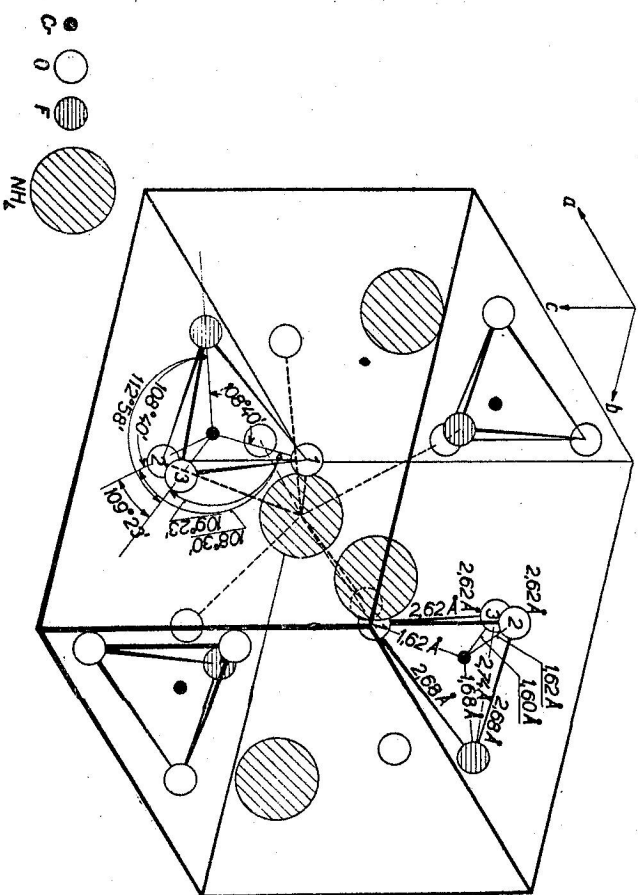
Do prvej skupiny patria prevažne ióny BX_4 s nízkym atómovým číslom centrálného atómu B, napr. SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , BF_4^- , ClO_4^- , CrO_4^{2-} , MnO_4^- , SeO_4^{2-} . S výnimkou farebných iónov CrO_4^{2-} a MnO_4^- existujú v nich rovnaké vzdialenosti B—X, rovné $1,5 \text{ \AA}$. Je to najpočetnejšia a najdôležitejšia skupina iónov. Druhá skupina 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 $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$, PdCl_4^{2-} , PtCl_4^{2-} . Ióny CrO_4^{2-} radia sa k prvej skupine zlučenia s pravidielnym 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].

Kryštalové štruktúry fluorochromanov je preto možné zaradiť tiež do prvej skupiny zlučenia typu ABX_4 . Na štruktúrny typ fluorochromanov, t. j. na vzájomné usporiadanie iónov CrO_3F^- a A^+ ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{NH}_4^+$) má predovšetkým vplyv veľkosť polomeru kationu A^+ a jeho povaha. V tomto ohľade je zaujímavé predovšetkým porovnanie štruktúry fluorochromanu draselného a amónneho. Tieto zlučenia nie sú ani pri približne rovnakých polomeroch iónov K^+ a NH_4^+ izoštruktúrne. To je spôsobené sklonom iónov NH_4^+ tvorí vodíkové mostíky, čo vedie k zníženiu symetrie štruktúry. Kým kryštalová štruktúra fluorochromanu draselného KCrO_3F má tetragonálnu symetriu a vyhovujúcou priestorovou grupou pre štruktúru scheelitového typu je $\text{I}_{4/m}$, (C_{4h}^2) 1, kryštalová štruktúra fluorochromanu amónneho $\text{NH}_4\text{CrO}_3\text{F}$ má kosoštvorcovú symetriu.

Centrálne atómy Cr^{6+} a kationy NH_4^+ tvoria v štruktúre $\text{NH}_4\text{CrO}_3\text{F}$ v smere osi [010] cik-cakovite prebiehajúcu reťaz s medziatómovými vzdialenosťami $\text{Cr}-\text{Cr} = 4,65 \text{ \AA}$, $\text{NH}_4^+ - \text{NH}_4^+ = 4,73 \text{ \AA}$, $\text{Cr}-\text{NH}_4^+ = 3,84$ a $3,88 \text{ \AA}$. Kým koordinácia atómov chrómu okolo chrómu je približne tetraedrická so vzdialenosťami $\text{Cr}-\text{Cr} = 2 \times 4,31$ a $2 \times 4,65 \text{ \AA}$, ióny NH_4^+ tvoria okolo chrómu oktaedrické usporiadanie so vzdialenosťami $\text{Cr}-\text{NH}_4^+ = 2 \times 3,84$, $2 \times 3,88$, $3,73$, $4,08 \text{ \AA}$. Koordinácia atómov chrómu okolo iónu NH_4^+ je obdoba. V najbližších vzdialenostiach od iónu NH_4^+ je 10 usedných iónov NH_4^+ v približne rovnakých vzdialenostiach $2 \times 4,73$, $4 \times 5,01$, $4 \times 5,03 \text{ \AA}$.

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

vzdialenosti menšej ako 3,1 Å je sedem atómov kyselika a jeden atóm fluóru. Z nich štyri atómy (jeden fluór + tri kyseliky) sú vo vzdialenosti menšej ako 2,9 Å. Na obr. 5 je vyznačená táto koordinácia atómov kyselika 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 $\text{NH}_4\text{Cr}_2\text{O}_7\text{F}$ v axonometrickom zobrazení.

kratších medziatómových vzdialenostiach je čarkovanie zosilnené. Zo štyroch najbližších atómov fluór je vo vzdialenosti 2,89 Å a tri kyseliky 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 kyselika 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 $(\text{CrO}_2\text{F})^-$: z jedného iónu $(\text{CrO}_2\text{F})^-$ viaže dva atómy kyselika, z ďalších dvoch iónov $(\text{CrO}_2\text{F})^-$ po jednom atóme kyselika a fluóru. To súčasne znamená, že každý ión $(\text{CrO}_2\text{F})^-$ je viazaný k trom iónom NH_4^+ . Ďalšie štyri najbližšie atómy kyselika sú vo vzdialenostiach $2 \times 3,08$ a $2 \times 3,03$ Å.

Pri fluorochromane amónnom atómy fluóru a kyselika okolo chrómu v skulpine $(\text{CrO}_2\text{F})^-$ 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 Clouse [9]: 1,60, resp. 1,64 Å a pre štruktúru fluorochromanu draselného 1,58 Å. Je však omiečo väčšia ako hodnota zistená pre medziatómovú vzdialenosť $\text{Cr}-\text{O}$ v štruktúre chlorochromanu draselného (1,53 Å) [10]. Medziatómová vzdialenosť $\text{Cr}-\text{F}$ v tetraédri $(\text{CrO}_2\text{F})^-$ má hodnotu 1,68 Å. Väzby $\text{Cr}-\text{O}$, resp. $\text{Cr}-\text{F}$ zvierajú v tetraédri $(\text{CrO}_2\text{F})^-$ takéto uhly: $108^\circ30'$, $108^\circ40'$, $108^\circ40'$, $109^\circ23'$, $109^\circ23'$ a $112^\circ58'$. Usporiadanie atómov v tetraédri $(\text{CrO}_2\text{F})^-$ je patrné z obr. 5.

Najkratšia vzdialenosť $\text{O}-\text{O}$, resp. $\text{O}-\text{F}$ pre atómy zo susedných tetraédrov je 3,20 Å. Rovina preložená chrómom a hranou tetraédra $(\text{CrO}_2\text{F})^-$ v smere osi [001] zvierá s rovinou (010) uhol $7^\circ41'$.

Zaujímavé je umiestenie fluóru v elementárnej bunke. V prípade fluorochromanu draselného KCrO_2F fluór štatisticky zastupuje všetky polohy atómov v rohoch tetraédra $(\text{CrO}_2\text{F})^-$. V štruktúre fluorochromanu amónneho fluór zastupuje štvorpočetnú polohu (c) na rovine symetrie, takže štatistické zastupovanie v tomto prípade nenasťáva. V projekcii do roviny (001) bolo možné zistiť polohu fluóru na základe najväčšej medziatómovej vzdialenosti $\text{B}-\text{X}$ (v polohách fluóru je integrálna výška elektrónovej hustoty len o málo vyššia ako integrálna výška elektrónovej hustoty v polohách kyselika).

Tabuľka 3

Medziatómové vzdialenosti	
$\text{Cr}-\text{O}_1$: 1,62 Å	O_1-O_2 : 2,62 Å
$\text{Cr}-\text{O}_2$: 1,62 Å	O_1-O_3 : 2,62 Å
$\text{Cr}-\text{O}_3$: 1,60 Å	O_2-O_3 : 2,62 Å
$\text{Cr}-\text{F}$: 1,68 Å	O_1-F : 2,68 Å
	O_2-F : 2,68 Å
	O_3-F : 2,74 Å
$\text{Cr}-\text{Cr}$: 4,65; 4,31 Å	
NH_4-O_1 : 2,87; 3,03; 3,08 Å	NH_4-NH_4 : 4,73; 5,01; 5,03 Å
NH_4-O_2 : 2,87; 3,03; 3,08 Å	$\text{Cr}-\text{NH}_4$: 3,84; 3,88; 3,73; 4,08 Å
NH_4-O_3 : 2,90 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 Kristallographie, 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. Helmholz L., Foster W. R., J. Amer. chem. Soc. 72 (1950), 4971—4974.