

KRYŠTÁLOVÁ ŠTRUKTÚRA CHLOROCHRÓMANU AMÓNNEHO

F. HANIC, J. MAĎAR

Oddelenie anorganickej chémie Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied
Fyzikálny ústav Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského v Bratislave

Úvod

Zo skupiny halogenochrómanov bola z predbežných prác známa štruktúra fluorochrómanu amónneho [1] a draselného [2] a štruktúra chlorochrómanu draselného [3]. Z týchto prác bola pozoruhodná predovšetkým okolnosť, že substitúcia iónu K^+ iónom NH_4^+ viedla pri fluorochrómanoch k zmene kryštálovej štruktúry. Zatiaľ čo pri tetragonálnom fluorochrómane draselnom zastupuje fluór štatisticky všetky polohy atómov v rohoch tetraédra $(CrO_3F)^-$, pri kosoštvorcovom fluorochrómane amónnom zaujíma štvornásobnú polohu (c) na rovine symetrie. Zmena štruktúry bola vysvetlená prítomnosťou vodíkových mostíkov v štruktúre fluorochrómanu amónneho [1]. Bolo preto pozoruhodné zistiť, aký vplyv bude mať substitúcia iónu K^+ iónom NH_4^+ na štruktúru chlorochrómanov.

Jednotková bunka a priestorová grupa

Chlorochróman amónny kryštaluje v oranžovočervených doštičkovitých kryštáloch rastúcich v smere osi *c*. Os *a* je približne kolmá na rovinu doštičky, os *b* leží v jej rovine kolmo na os *c*. Účinkom vzdušnej vlhkosti sa kryštály rozkladajú, preto bolo potrebné opatriť ich pred snímkaním ochranným náterom (zapónový lak).

Na určenie priestorovej grupy chlorochrómanu amónneho sa použili snímky zhotovené Weissenbergovou metódou okolo osí [001], [010] a [100]. Systematické vynechávanie nastáva len pri reflexiách typu $h0l$ a $0k0$ (prítomné sú len reflexie s párnymi indexmi *l*, resp. *k*). Zo systematického vynechávania reflexií možno jednoznačne určiť priestorovú grupu chlorochrómanu amónneho $P2_1/c$ (C_{2h}^5).

Na určenie mriežkových konštánt sa použili rotačné snímky zhotovené okolo všetkých troch osí. Merania viedli k hodnotám:

$$a = 7,77 \text{ \AA}; \quad b = 7,72 \text{ \AA}; \quad c = 7,96 \text{ \AA}; \quad \beta = 90^\circ 27'$$

Uhol β sme merali z difrakčnej snímky zhotovenej Weissenbergovou metódou okolo osí [010]. Tvar kryštálov nedovolil urobiť presnejšie goniometrické merania.

Meranie intenzít

Na meranie intenzít sa použili Weissenbergove snímky recipročných rovín ($hk0$) a ($h0l$), zhotovené nefiltrovaným žiarením Cu_K . Intenzity sa odhadli vizuálne spôsobom opísaným v [4]. Namerané hodnoty boli opravené na Lorenzov a polarizačný faktor a na absorpčný

faktor. Priebeh izotropného teplotného faktora s prevodná konštanta z relatívnej intenzitnej stupnice na absolútnu boli stanovené metódou, ktorú navrhol Wilson [5].

Určenie štruktúry

Zhodná priestorová grupa a približne rovnaké parametre jednotkovej bunky dávali predpoklady, že chlorochróman amónny a draselný sú izoštruktúrne. Na dôkaz izoštruktúrnej povahy obidvoch látok sa jednak vypočítali štruktúrne faktory F_{hko} , F_{hol} , F_{h0l}^- pre chlorochróman amónny na základe známeho rozmiestenia atómov v chlorochrómane draselnom, ktoré sa porovnali s pozorovanými hodnotami F_o , jednak sa nezávisle vypočítalo rozmiestenie atómov v elementárnej bunke chlorochrómanu amónneho. V prvom prípade sa zhotovil model štruktúry chlorochrómanu amónneho, zhodný so štruktúrou chlorochrómanu draselného, iba ión K^+ sa nahradil iónom NH_4^+ . Z frakčných súradníc atómov x_r , y_r , z_r sa vypočítali štruktúrne faktory F_{hko} , F_{hol} , F_{h0l}^- podľa vzťahov:

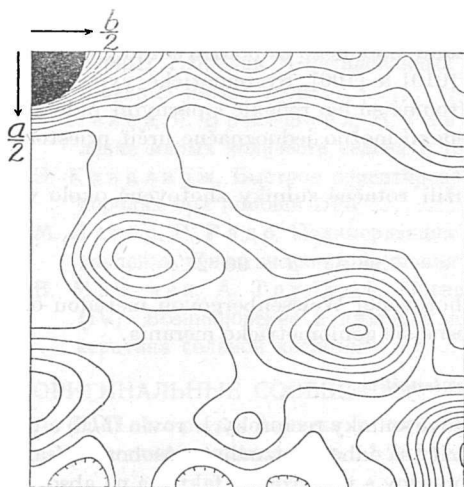
$$F_{hko} = 4 \sum_{r=1}^{N/4} f_r \cos 2\pi h x_r \cos 2\pi k y_r \quad \text{pre } k = 2n \quad (1a)$$

$$F_{hko} = 4 \sum_{r=1}^{N/4} f_r \sin 2\pi h x_r \sin 2\pi k y_r \quad \text{pre } k = 2n + 1 \quad (1b)$$

$$F_{h0l} = 4 \sum_{r=1}^{N/4} f_r (\cos 2\pi h x_r \cos 2\pi l z_r - \sin 2\pi h x_r \sin 2\pi l z_r) \quad \text{pre } l = 2n \quad (2a)$$

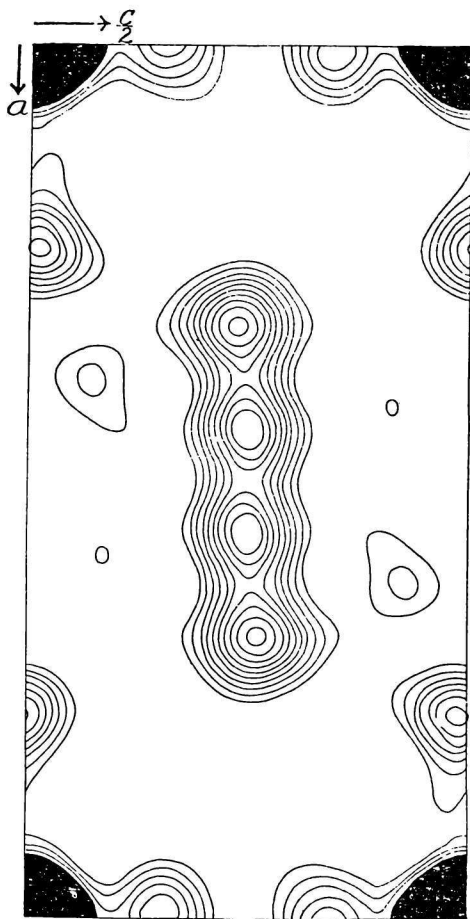
$$F_{h0l}^- = 4 \sum_{r=1}^{N/4} f_r (\cos 2\pi h x_r \cos 2\pi l z_r + \sin 2\pi h x_r \sin 2\pi l z_r) \quad \text{pre } l = 2n \quad (2b)$$

Vypočítané hodnoty štruktúrnych faktorov (F_c) sa porovnali s experimentálne získanými hodnotami (F_o). Zistila sa uspokojivá zhoda.

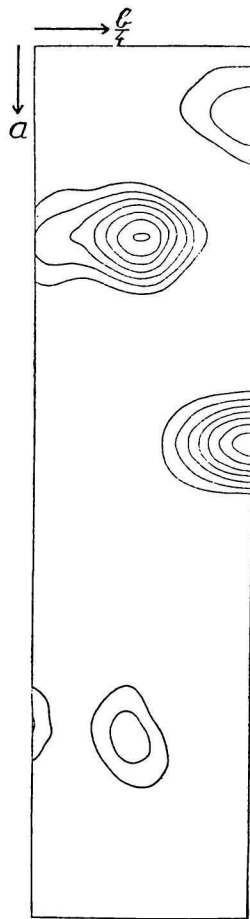


Obr. 1. Pattersonova projekcia $P(u, v)$. Vrstevnice sú zakreslené v ľubovoľnej stupnici.

Na preverenie správnosti predpokladaného rozmiestenia atómov sa použila ešte metóda nezávislá od predbežných úvah o štruktúre. Za tým účelom sa vypočítali Pattersonove funkcie $P(u, v)$ a $P(u, w)$, znázornené na obr. 1 a 2. V prípade, že chlorochróman amónny a draselný sú izoštruktúrne, musia mať maximá v obidvoch Pattersonových projekciách $P(u, v)$ a $P(u, w)$ rovnakú polohu. Mení sa len relatívna integrálna výška tých maxim, ku ktorým prispieva K^+ , resp. NH_4^+ . Tento predpoklad je splnený. Z polohy maxim v blízkosti počiatku možno okrem toho určiť orientáciu tetraédra $(CrO_3Cl)^-$, ktorá ako sa ukázalo, je úplne zhodná pri obidvoch štruktúrach. Pretože pri danej orientácii „molekuly“ môže niekoľko jej polôh viesť k rovnakému rozdeleniu maxim v Pattersonovej projekcii, vypočítala sa pomocou Boothovej metódy, modifikovanej spôsobom opísaným v [1], z nulových reflexií správna poloha molekuly v projekcii do roviny (001). Z nulových reflexií sa použili: 040, 060, 100, 160, 170, 210, 250, 320, 360, 420, 430, 450, 610, 620. Ako vzťažný bod sme zvolili chróm, ktorý sme umiestili v počiatku. Na výslednej mape



Obr. 2. Pattersonova projekcia $P(u, w)$. Vrstevnice sú zakreslené v ľubovoľnej stupnici.



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

Tab. 1. Namerané a vypočítané hodnoty molekulových štruktúrnych faktorov

hkl	(F_o)	(F_c)	hkl	(F_o)	(F_c)	hkl	(F_o)	(F_c)
020	12,4	—9,2	450	—	1,2	304	11,6	11,6
040	—	0,2	460	—	2,5	404	12,3	—11,5
060	—	0,3	470	—	0,8	504	5,7	—2,1
080	11,1	12,0	480	7,4	5,2	604	—	2,0
100	—	2,8	500	17,2	16,2	704	9,3	5,0
110	17,1	—19,4	510	17,6	—17,5	006	—	1,2
120	10,0	8,2	520	5,6	6,7	106	18,8	16,4
130	7,8	—6,1	530	4,9	4,3	206	7,3	5,9
140	6,6	—6,0	540	10,8	—8,4	306	9,3	—7,8
150	3,8	—0,4	600	9,4	—9,5	406	12,9	—13,4
160	—	2,9	610	—	—2,7	506	12,2	14,6
170	—	0,3	620	—	2,0	606	7,5	5,1
180	—	2,4	630	11,8	—13,3	008	14,0	15,1
190	4,9	—6,9	640	—	—1,3	108	—	—3,7
200	20,4	—22,1	650	—	7,6	208	—	2,2
210	—	—1,4	700	13,3	—13,0	308	7,9	—9,3
220	20,1	—21,3	710	4,7	—6,1	408	9,5	11,6
230	6,4	—5,0	720	—	—4,0	0.0.10	—	—2,1
240	18,9	18,4	730	6,1	6,5	1.0.10	—	3,4
250	—	1,2	740	7,0	5,1	$\overline{1}02$	29,5	29,7
260	9,7	—10,8	750	5,5	—4,0	$\overline{2}02$	3,7	5,2
270	—	—0,5	800	8,0	—7,7	$\overline{3}02$	—	1,4
280	9,7	—6,3	810	11,7	12,2	$\overline{4}02$	15,5	—15,2
300	28,5	—26,4	820	5,2	6,2	$\overline{5}02$	18,5	15,6
310	6,7	—5,1	900	13,2	13,6	$\overline{6}02$	—	0,6
320	—	1,3	002	—	—0,1	$\overline{7}02$	—	5,7
330	19,3	18,8	102	24,7	—24,9	$\overline{8}02$	13,7	—10,2
340	4,4	2,4	202	6,3	—7,0	$\overline{1}04$	—	2,9
350	11,6	—8,8	302	3,2	3,1	$\overline{2}04$	6,8	5,1
360	—	—1,6	402	15,5	16,0	$\overline{3}04$	11,6	12,6
370	5,4	4,8	502	20,1	—18,0	$\overline{4}04$	8,5	—6,5
380	5,7	—5,1	602	5,7	—4,4	$\overline{5}04$	9,8	—7,1
400	22,0	21,9	702	5,4	—4,4	$\overline{6}04$	5,8	7,3
410	10,8	10,1	802	14,7	13,8	$\overline{7}04$	3,8	4,4
420	—	1,3	004	26,1	—28,0	$\overline{1}06$	24,1	—25,8
430	—	1,7	104	—	2,7	$\overline{2}06$	—	—3,5
440	4,1	—3,5	204	—	—1,9	$\overline{3}06$	7,5	3,4

Pokračovanie tab. 1.

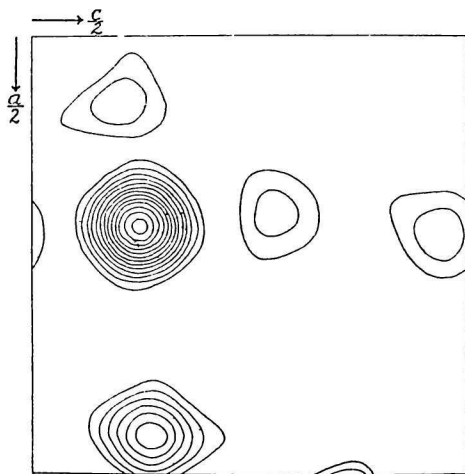
hkl	(F_o)	(F_c)	hkl	F_o	F_c	hkl	F_o	F_c
$\overline{406}$	14,8	16,8						
$\overline{506}$	10,1	—14,1						
$\overline{606}$	8,6	—4,1						
$\overline{108}$	—	—3,1						
$\overline{208}$	4,6	—3,4						
$\overline{308}$	4,0	—6,5						
$\overline{408}$	3,5	1,4						
$\overline{1.0.10}$	6,5	10,1						

Tab. 2. Frakčné súradnice atómov

4 Cr	$\left(x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \bar{x}, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z; x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z\right)$	x_{Cr}	= 0,219
		y_{Cr}	= 0,131
		z_{Cr}	= 0,125
4 Cl	$\left(x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \bar{x}, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z; x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z\right)$	x_{Cl}	= 0,454
		y_{Cl}	= 0,278
		z_{Cl}	= 0,135
4 O _I	$\left(x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \bar{x}, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z; x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z\right)$	x_{O_I}	= 0,227
		y_{O_I}	= 0,023
		z_{O_I}	= 0,965
4 O _{II}	$\left(x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \bar{x}, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z; x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z\right)$	$x_{\text{O}_{II}}$	= 0,209
		$y_{\text{O}_{II}}$	= 0,023
		$z_{\text{O}_{II}}$	= 0,285
4 O _{III}	$\left(x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \bar{x}, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z; x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z\right)$	$x_{\text{O}_{III}}$	= 0,070
		$y_{\text{O}_{III}}$	= 0,259
		$z_{\text{O}_{III}}$	= 0,106
4 NH ₄	$\left(x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \bar{x}, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z; x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z\right)$	x_{NH_4}	= 0,792
		y_{NH_4}	= 0,133
		z_{NH_4}	= 0,375

mal minimálnu hodnotu bod o súradniciach zhodných s predpokladanými súradnicami x a y pre chróm.

Súradnice atómov boli spresnené výpočtom projekcie elektrónovej hustoty do roviny (001) (obr. 3) a do roviny (010) (obr. 4). Znamienka koeficientov Fourierovho rozvoja



Obr. 4. Projekcia elektrónovej hustoty do roviny (010). Vrstevnice sú zakreslené v ľubovoľnej stupnici.

elektrónovej hustoty sa vypočítali z predpokladaných polôh atómov. Z projekcie elektrónovej hustoty sa určili frakčné súradnice všetkých atómov v nezávislej časti elementárnej bunky Boothovou parabolickou metódou [6]. Zo spresnených súradníc sa opäť počítali znamienka štruktúrnych faktorov. Ani v jednom prípade nedošlo k zmene znamienka. Pre výpočet konečných súradníc atómov sa použila metóda najmenších štvorcov. Zhoda R pozorovaných štruktúrnych faktorov (F_o) a štruktúrnych faktorov vypočítaných z konečných súradníc atómov (F_c) je 0,20 pre zónu reflexií typu $hk0$ (0,12 bez nulových reflexií) a 0,20 pre reflexie typu $h0l$ a $\bar{h}0l$ (0,14 bez nulových reflexií).

R sa počítalo podľa vzťahu:

$$R = \frac{\sum |F_o - F_c|}{\sum F_o}.$$

Pozorované a spočítané štruktúrne faktory sú uvedené v tab. 1. Konečné hodnoty frakčných súradníc sú v tab. 2.

Diskusia

Röntgenová štruktúrna analýza ukázala, že chlorochróman amónny je izoštruktúrny s chlorochrómanom draselným. Je to pozoruhodný výsledok vzhľadom na to, že pri štruktúrnej analýze fluorochrómanov sa zistilo, že fluorochróman amónny a draselný majú odlišné štruktúry. Podstatný vplyv na rozličné usporiadanie atómov v obidvoch štruktúrach mala prítomnosť vodíkových mostíkov typu N—H... F a N—H... O pri fluorochrómane amón-

a draselnom dĺžka väzby Cr—O je 1,52—1,54 Å. Pre väzbu Cr—Cl sa namerala hodnota 2,15 Å.

Tetraédre $(\text{CrO}_3\text{Cl})^-$ sú orientované tým spôsobom, že atómy chlóru ležia približne v rovine kolmej na os a . Vzájomná vzdialenosť rovín, v ktorých ležia atómy chlóru, je 7,77 Å. Po obidvoch stranách každej takejto roviny sú umiestené katióny NH_4^+ , pričom každý z iónov NH_4^+ je súčasne viazaný k trom atómom chlóru iónovými väzbami. Všetky tri medziatómové vzdialenosti $\text{NH}_4\text{—Cl}$ sú približne rovnaké: 3,34—3,44 Å. Takýmto spôsobom vzniká pomerne pevná väzba v rovinách kolmých na os a , zatiaľ čo väzby v smere osi a sú oveľa slabšie. Na ich tvorbe sa pravdepodobne zúčastňuje zlomkový kladný náboj na ostávajúcom vodíku amóniového iónu. Takéto väzbové pomery ovplyvňujú aj makroskopický tvar kryštálov. Kryštály sú doštičkovité, s rovinou doštičky približne kolmou na os a . Rastú v smere asi c , v smere ktorej prebieha približne priamy reťazec väzieb $\text{—NH}_4\text{—Cl—NH}_4\text{—Cl—}$. Projekcia v smere osi a je znázornená na obr. 5, pričom sú vyznačené iba atómy chlóru a ióny NH_4^+ patriace k tej istej vrstve. Väzby $\text{NH}_4\text{—Cl}$ sú vyznačené plnými čiarami.

V ióne $(\text{CrO}_3\text{Cl})^-$ sú atómy kyslíka a chlóru usporiadané približne tetraedricky. Pre vzdialenosti Cr—O sme zistili hodnoty 1,52—1,53 Å, pre vzdialenosť Cr—Cl hodnotu 2,15 Å. Väzby Cr—O, resp. Cr—Cl zvierajú v tetraédri $(\text{CrO}_3\text{Cl})^-$ uhly: $105^\circ 55'$, $107^\circ 24'$, $107^\circ 31'$, $107^\circ 41'$, $113^\circ 18'$, $113^\circ 40'$. Vzájomná vzdialenosť kyslíkov v tetraédri je 2,46—2,55 Å. Pre vzdialenosti chlóru a kyslíkov sme zistili hodnoty 2,97—2,99 Å. Minimálna vzdialenosť dvoch kyslíkov patriacich dvom susedným tetraédrom je 3,10 Å.

Tabuľka 3

tetraéder	
Cr—O _I : 1,52 Å	NH ₄ —O _I : 2,97, 3,27 Å
Cr—O _{II} : 1,52 Å	NH ₄ —O _{II} : 2,97, 3,27 Å
Cr—O _{III} : 1,53 Å	NH ₄ —O _{III} : 2,96, 3,06, 3,19 Å
Cr—Cl: 2,15 Å	NH ₄ —Cl: 3,34, 3,44, 3,41 Å
O _I —O _{II} : 2,55 Å	
O _I —O _{III} : 2,46 Å	Cl—Cl: 4,02, 4,11, 4,85 Å
O _{II} —O _{III} : 2,55 Å	NH ₄ —NH ₄ : 4,32, 4,37 Å
Cl—O _I : 2,97 Å	
Cl—O _{II} : 2,99 Å	
Cl—O _{III} : 2,99 Å	
✧ O _I —Cr—O _{II} : $113^\circ 40'$	
✧ O _I —Cr—O _{III} : $107^\circ 24'$	
✧ O _{II} —Cr—O _{III} : $113^\circ 18'$	
✧ Cl—Cr—O _I : $105^\circ 55'$	
✧ Cl—Cr—O _{II} : $107^\circ 31'$	
✧ Cl—Cr—O _{III} : $107^\circ 41'$	

Атомы кислорода и хлора находятся около иона NH_4^+ упорядоченно так, что около каждого иона NH_4^+ находятся три атома хлора на расстояниях 3,34—3,44 Å и семь атомов кислорода на расстояниях 2,96—3,27 Å.

При взаимном расстоянии атомов хлора мы получили минимальное значение 4,02 Å, при расстоянии $\text{NH}_4^+ - \text{NH}_4^+$ значение 4,32 Å.

Наиболее важные межатомные расстояния приведены в таб. 3.

Общий вид строения хлорохромана амонного приведен на рис. 6.

Сумма

Единичная ячейка хлорохромана амонного имеет моноклинную симметрию с размерами: $a = 7,77$ Å, $b = 7,72$ Å, $c = 7,96$ Å, $\beta = 90^\circ 27'$, $Z = 4$. Пространственная группа — $P2_1/c$. Для определения структуры использовались Pattersonовы проекции $P(u, v)$ и $P(u, w)$. Положения отдельных атомов были уточнены расчетом проекций электронных плотностей на плоскости (001) и (010) и методом наименьших квадратов. Полученная аналогия со структурой хлорохромана драсельного.

Полученная структура была сопоставлена со структурой фторхромана амонного и драсельного и обсуждалось о сокращении связей Cr—O в тетраэдре $(\text{CrO}_3\text{X})^-$ при хлорохроманах. Из кристаллической структуры был выведен макроскопический вид кристаллов хлорохромана амонного.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ХЛОРОХРОМОВОКИСЛОГО АММОНИЯ

Ф. ГАНИЦ, Я. МАДЯР

Отделение неорганической химии Химического института Словацкой Академии Наук
Физический институт Естественного факультета университета имени Коменского
в Братиславе

Выводы

Единичная ячейка хлорхромовокислого аммония имеет моноклиническую симметрию и следующие размеры: $a = 7,77$ Å, $b = 7,72$ Å, $c = 7,96$ Å, $\beta = 90^\circ 27'$, $Z = 4$. Пространственная группа равняется $P2_1/c$. Для определения структуры применялись Pattersonовы проекции $P(u, v)$ и $P(u, w)$. Положение отдельных атомов было уточнено расчетом проекций электронных плотностей в отношении плоскости (001 и 010) и методом наименьших квадратов. Была обнаружена полная аналогия со структурой хлорхромовокислого калия.

Было произведено сравнение полученной структуры со структурой фторхромовокислого аммония и калия и обсуждено сокращение связи Cr—O в тетраэдре $(\text{CrO}_3\text{X})^-$ у хлорхромовокислых солей. На основании кристаллической структуры была выведена макроскопическая форма кристаллов хлорхромовокислого аммония.

Поступило в редакцию 10. X. 1955 г.

KRISTALLSTRUKTUR DES AMMONIUMCHLORCHROMATS

F. HANIC, J. MAĎAR

Abteilung für anorganische Chemie des Chemischen Instituts an der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava

Physikalisches Institut der Naturwissenschaftlichen Fakultät an der Komenský-Universität in Bratislava

Zusammenfassung

Die Elementarzelle des Ammoniumchlorchromats besitzt monokline Symetrie und folgende Dimensionen: $a = 7,77 \text{ \AA}$, $b = 7,72 \text{ \AA}$, $c = 7,96 \text{ \AA}$, $\beta = 90^\circ 27'$, $Z = 4$. Die Raumgruppe ist $P2_1/c$. Zwecks Strukturbestimmung verwendete man Pattersonsche Projektionen $P(u, v)$ und $P(u, w)$. Die Lagen der einzelnen Atome wurden genauer festgelegt durch Berechnung der Projektionen der Elektronendichten in die Ebene (001) und (010) und durch die Methode der kleinsten Quadrate. Es wurde die völlige Analogie mit der Struktur des Kaliumchlorchromats festgestellt.

Es wurde die festgestellte Struktur mit der Struktur des Ammonium- und Kaliumfluorchromats verglichen und über die Verkürzung der Cr—O-Bindungen im Tetraeder $(\text{CrO}_3\text{X})^-$ bei Chlorchromaten diskutiert. Aus der Kristallstruktur wurde die makroskopische Gestalt der Kristalle des Ammoniumchlorchromats abgeleitet.

In die Redaktion eingelangt den 10. X. 1955

LITERATÚRA

1. Hanic F., *Matematicko-fyzikálny časopis SAV*, 5, 231 (1955). 2. Ketelaar J. A. A., Wegerif E., *Rec. Trav. chim. Pays Bas* 57, 1269—1275 (1938). 3. Helmholtz L., Foster W. R., *J. am. chem. Soc.* 72, 4971—4974 (1950). 4. Syneček V., Hanic F., *Čs. Časopis Fys.* 4, 6 (1954). 5. Wilson A. J. C., *Nature* 150, 151 (1942). 6. Booth A. D., *Fourier Technique in X-Ray Organic Structure Analysis*, Cambridge 1948, 62—65. 7. Pauling L., *The Nature of the Chemical Bond*, New York 1945, 71—72.

Došlo do redakcie 10. X. 1955