

VZNIK AMONIUMSTRONCIUMTETRACHLORIDU PRÁŠKOVOU
REAKCÍ A JEHO KRYSTALOVÁ STRUKTURA

B. STEHLÍK, P. WEIDENHALER

Vojenská technická akademie A. Zápotockého v Brně

Chlorid amonný má strukturu chloridu cesného s mřížkovou konstantou $a = 3,86 \text{ \AA}$ [1], kdežto chlorid strontnatý strukturu kazivce s mřížkovou konstantou $a = 6,96 \text{ \AA}$ [2]. Osm základních krychlí chloridu amonného vytváří krychli s hranou $7,62 \text{ \AA}$. Z této krychle lze odvodit základní krychli chloridu strontnatého, jež je jen o 10 % menší, tím způsobem, že se soustavně vynechá každé druhé místo kationtu. Při takovéto podobnosti struktur dala by se očekávat anomální mísitelnost obou látek v tuhé fázi. Röntgenometrickou analýsou se však zjistilo, že se tyto látky v tuhé fázi nemísí, nýbrž vytvářejí sloučeninu.

I. Příprava a zkoumání vzorků

Chlorid amonný se polymorfně mění při teplotě 184°C , nad níž má strukturu kuchyňské soli [3]. Poněvadž polymorfní přeměnou látky se umožňuje její reakce v tuhé fázi s látkou jinou, rozhodli jsme se pro tento způsob přípravy vzorků: Vysušený chlorid strontnatý byl smíšen s 20, 33, 50, 67, 80 a 90 molárními procenty chloridu amonného. Každá z těchto směsí byla v třence zahřívána 3 hodiny při 200°C , občas vyjmuta ze sušárny a znovu rozetřena.

Připravené vzorky směsí byly pak zataveny do trubiček z Lindemannova skla a zkoumány zářením $\text{CuK}\alpha$. Při napětí 30 kV a intenzitě 25 mA exponováno 3 hod. Kalibrací kuchyňskou solí byl zjištěn korigovaný poloměr komůrky 3,19 cm.

II. Vyhodnocení snímků

Na získané řadě snímků se ukázalo, že ani čáry NH_4Cl ani čáry SrCl_2 nemění ve směsích svoji polohu. S klesajícím obsahem složky ve směsi se její charakteristické čáry se slabují a případně i mizí. Z toho je zřejmo, že obě látky netvoří směsných krystalů.

Na snímcích se však objevují i nové čáry, které jsou nejvýraznější u směsí se 67 a 75 molárními procenty NH_4Cl . U směsí bohatších nebo chudších na NH_4Cl zůstávají tyto čáry v nezměněné poloze, postupně se slabují a případně mizí. Z toho je patrné, že oba chloridy se částečně slučují a vytvářejí podvojnou sůl, která se s původními látkami v tuhé fázi nemísí. Poněvadž reakce neproběhla úplně, nedá se z řady snímků určit spolehlivě poměr reagujících látek. Podle výraznosti nových čar lze pouze odhadnout, že nejpravděpodobnější reakční poměr $\text{NH}_4\text{Cl} : \text{SrCl}_2$ je buď 2 : 1 nebo 3 : 1.

Nové čáry, vybrané ze snímku s 67 molárními procenty NH_4Cl , jsou vyhodnoceny v tab. 1. Hodnoty $\sin^2\theta$ pro Braggovy úhly θ mají společného dělitele $A = 0,01163 \pm 0,00004$. Mřížka sloučeniny je tedy krychlová.

Má-li záření $\text{CuK}\alpha$ průměrnou vlnovou délku $\lambda = 1,5418$ [4], je mřížková konstanta sloučeniny $a = 7,15 \pm 0,01$ Å.

Mezi pozorovanými čarami se vyskytují jen takové indexy hkl , jejichž součet je sudý. Mřížka je tedy prostorově centrovaná.

Tabulka 1

Hodnoty v závorce nepojaty do průměru
Intensity: s — silná, w — slabá, vw — velmi slabá

$10^3 \cdot \sin^2\theta$	hkl	10^3 Å	Intensita	
			poč.	poz.
—	200	—	0,2	—
70	211	(11,7)	10	w
92	220	(11,5)	100	s
—	222	—	0,0	—
187	400	11,69	16	w
256	332	11,64	5	vw
280	422	11,67	19	w
347	521	11,57	2	vw
510	622	11,59	17	w

III. Geometrická analýza

O sloučenině NH_4Cl a SrCl_2 se zjistilo, že vzniká buď v poměru 2 : 1 nebo 3 : 1, t. j. ve složení $(\text{NH}_4)_2\text{SrCl}_4$ nebo $(\text{NH}_3)_3\text{SrCl}_5$. V prostorově centrované mřížce musí být sudý počet molekul. Poněvadž mřížková konstanta sloučeniny je pouze o $7,15 - 6,96 = 0,19$ Å větší než mřížková konstanta SrCl_2 , v jehož základní krychli se 8 krychlově uspořádaných iontů Cl^- vzájemně dotýká, je zřejmé, že do základní krychle sloučeniny se nesměstná 10 iontů Cl^- , nýbrž jen 8 a že tedy složení může být jediné $(\text{NH}_4)_2\text{SrCl}_4$.

Poněvadž čtvrtina mřížkové konstanty sloučeniny $7,15 : 4 \doteq 1,79$ Å se prakticky shoduje s konstantou 1,81 Å, která se uvádí pro poloměr iontu Cl^- při koordinačním čísle 6, je velmi pravděpodobné, že ionty Cl^- jsou uspořádány stejným způsobem jako u SrCl_2 , t. j. krychlově při vzájemném dotyku v poloze

$$\left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right) + \left(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}; \frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}; \frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}; \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}\right)$$

Pro kationty pak zbývají místa uprostřed chloridových krychlí, a to pro 2 ionty Sr^{2+} dvojitá poloha

$$\left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right) + (0, 0, 0)$$

a pro 4 ionty NH_4^+ šestičetná poloha

$$\left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right) + \left(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right),$$

jež může být neúplně obsazena statistickým způsobem.

Ion Cl^- je obklopen dvěma ionty Sr^{2+} a průměrně čtyřmi ionty NH_4^+ , takže lze počítat s koordinačním číslem 6, jak bylo uvedeno.

Kationty jsou umístěny uprostřed aniontových krychlí, tedy podobným způsobem jako u čistých složek. Vzdálenost $\text{NH}_4^+ - \text{Cl}^-$ se oproti čisté složce zmenšila, kdežto vzdálenost $\text{Sr}^{2+} - \text{Cl}^-$ se zvětšila. Tyto změny vzdáleností jsou při navržené struktuře umožněny deformací iontů Cl^- . Ionty Cl^- mohou nabýt tvaru elipsoidu, jehož prodloužená osa leží ve směru spojnice dvou iontů Sr^{2+} .

Jestliže deformace iontů Cl^- je umožněna zvláštní strukturou sloučeniny $(\text{NH}_4)_2\text{SrCl}_4$, je zřejmé, že se tato sloučenina nemůže v tuhé fázi mísit se svými složkami, kde ionty Cl^- mají souměrnost kulovou.

V tab. 1 jsou uvedeny pouze ty čáry sloučeniny, které nesplývají s čarami složek. Intensity čar byly vypočteny s použitím vzorce pro strukturní faktor při souměrnosti $O^5 - I43$ a se zanedbáním tepelného a absorpčního faktoru a vztaheny na nejsilnější čáru s hodnotou 100. Ze srovnání s odhadnutými intensitami jakož i z náhodného vyhasnutí některých čar je patrné, že navrženou strukturu lze připustit jako pravděpodobnou.

Souhrn

Ve směsích NH_4Cl a SrCl_2 , které byly zahřívány na 200°C , zjistila se rentgenometricky podvojná sůl $(\text{NH}_4)_2\text{SrCl}_4$, jejíž prostorově centrovaná krychlová mřížka má konstantu $7,15 \pm 0,01$ Å. Pro sloučeninu byla navržena souměrnost $O^5 - I43$, kde Sr^{2+} mají plohu $2a$, Cl^- polohu $8c$ a NH_4^+ obsazují statisticky polohu $6b$.

ВОЗНИКНОВЕНИЕ АММОНИУМТЕТРАХЛОРИДА ПОРОШКОВОЙ РЕАКЦИЕЙ И ЕГО КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ

Б. СТЕГЛИК, П. ВЕЙДЕНТАЛЕР

Военная техническая академия имени А. Запотоцкого в Брно

Выводы

В смесях NH_4Cl и SrCl_2 , темперированных на 200°C , была рентгенометрически установлена двойная соль $(\text{NH}_4)_2\text{SrCl}_4$. Константы ее объемноцентрированной решетки $7,15 \pm 0,01$ Å, группа симметрии $O^5 - I43$. Ионы Sr^{2+} занимают положение $2a$, Cl^- положение $8c$ и NH_4^+ занимают статистически положение $6b$.

Поступило в редакцию 19. 6. 1956 г.

ENTSTEHUNG VON AMMONIUMSTRONTIUMTETRACHLORID DURCH PULVERREAKTION UND DIE KRISTALLSTRUKTUR DIESER VERBINDUNG

B. STEHLÍK, P. WEIDENTHALER

Technische Militäarakademie A. Zápotocký's in Brünn

Zusammenfassung

In auf 200 °C erhitzten Mischungen von NH_4Cl und SrCl_2 wurde röntgenometrisch das Doppelsalz $(\text{NH}_4)_2\text{SrCl}_4$ festgestellt, dessen räumlich zentriertes Kristallgitter eine Gitterkonstante von $7,15 \pm 0,01$ Å aufweist. Für diese Verbindung wurde die Gittergruppe O^5-I43 mit der Lage 2a für Sr^{2+} , 8c für Cl^- und der statisch besetzten Lage 6b für NH_4^+ vorgeschlagen.

In die Redaktion eingelangt den 19. 6. 1956

LITERATURA

1. Havighurst R. J., Mack E., Blake F. C., Z. Krist. 64, 164 (1926). — 2. Croato U., Bruno M., Gazz. chim. ital. 76, 246 (1946). — 3. Schaffer F. E. C., Proc. Acad. Wetenschap. 18, 446 (1915). — 4. Bragg W. L., J. Sci. Instr. 24, 27 (1947).

Došlo do redakcie 19. 6. 1956