

POZNÁMKY K ŠTRUKTÚRE KYSLIČNÍKA CHRÓMOVÉHO

F. HANIC, D. ŠTEMPELOVÁ

Oddelenie anorganickej chémie Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied
v BratislaveKatedra anorganickej a fyzikálnej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity
Komenského v Bratislave

Úvod

Štruktúra kysličníka chrómového bola riešená v práci A. Byströma a K. A. Wilhelmiho [1]. Autori zistili, že v štruktúre CrO_3 sú tetraédre CrO_4 viazané do reťazcov rovnobežných so smerom osi c prostredníctvom dvoch „väzbových“ kyslíkov. Samotné reťazce sú navzájom viazané van der Waalsovými silami. Pre štyri väzbové uhly O—Cr—O zistili hodnoty: 107° , 104° , 126° a 85° . Uhol 85° zvierajú dva „koncevé“ kyslíky, ktoré nie sú viazané do reťazca. Pre „väzbový“ uhol koncevých kyslíkov zistila sa napríklad v štruktúre SO_3 (azbestová forma) [2] hodnota 128° , kým pre ostatné tri tetraedrické uhly hodnoty 102° , 103° a 103° . Podobne sa zistila maximálna hodnota pre väzbový uhol „koncevých“ kyslíkov v reťazcoch polyvanadičnanov [3, 4] a polyfosfátov [5]. Hodnoty sú uvedené v tab. 1. Je teda hodnota

Tabuľka 1

Väzbové uhly a medziatómové vzdialenosti v tetraédri MO_4

Zlúčenina	Väzbový uhol O—M—O v tetraédri MO_4		Medziatómová vzdialenosť M—O	
	koncevé kyslíky	zostáv. 3 uhly	koncevé kyslíky	väzbové kyslíky
CrO_3 [1]	85°	$107^\circ, 104^\circ, 126^\circ$	1,81, 1,81 Å	1,79, 1,79 Å
SO_3 [2]	128°	$102^\circ, 103^\circ, 103^\circ$	1,41, 1,41 Å	1,59, 1,63 Å
NH_4VO_3 [3]	110°	$108^\circ, 109^\circ, 111^\circ$	1,64, 1,66 Å	1,80, 1,80 Å
KVO_3 [4]	114°	$105^\circ, 109^\circ, 112^\circ$	1,66, 1,68 Å	1,80, 1,80 Å
RbPO_3 [5]	123°	$102^\circ, 96^\circ, 99^\circ$	1,44, 1,47 Å	1,62, 1,62 Å

väzbového uhla O—Cr—O pre „koncevé“ kyslíky v porovnaní s odpovedajúcimi uhlami v iných zlúčeninách veľmi malá.

Pozoruhodné rozdiely v medziatómových vzdialenostiach M—O medzi centrálnym atómom M a „koncevými“ kyslíkmi tetraédra MO_4 na jednej strane a medzi centrálnym atómom M a „väzbovými“ kyslíkmi tetraédra, viazanými do reťazca, na druhej strane (tab. 1) sa v štruktúre CrO_3 nepotvrdili [1]. Tieto rozdiely sa vysvetlili kovalentnou povahou väzieb v tetraedrickom usporiadaní MO_4 a mezomérym stavom, v ktorom väzba M—O medzi centrálnym atómom M a „väzbovým“ kyslíkom nadobúda prevažne povahu jednoduchej väzby a súčasne väzby s „koncevými“ kyslíkmi sa blížia dvojitej väzbe [6]. Násobný charakter väzieb medzi centrálnym atómom M a „koncevými“ kyslíkmi spôsobuje ich skracovanie a zväčšovanie väzbového uhla O—M—O. Štruktúrna analýza kysličníka chrómového viedla však k výsledkom, ktoré sú v rozpore s uvedeným pravidlom. Bolo preto nevyhnutné preveriť, do akej miery sú údaje zistené A. Byströmom a K. A. Wilhelmim [1] hodnoverné. Predovšetkým sme vypočítali zo zhody medzi experimentálne zistenými $(F)_{\text{exp.}}$ a vypočítanými $(F)_{\text{poč.}}$ hodnotami štruktúrnych faktorov tzv. faktor spoľahlivosti R podľa vzťahu

$$R = \frac{\sum |(F)_{\text{exp.}} - (F)_{\text{poč.}}|}{\sum (F)_{\text{exp.}}} \quad (1)$$

Pre projekciu (001) má tento faktor spoľahlivosti hodnotu 0,40 a pre projekciu (100) hodnotu 0,29. Sú to príliš vysoké a pre takú jednoduchú štruktúru, ako je kysličník chrómový, neprípustné hodnoty. Pristúpili sme preto k prevereniu výsledkov dosiahnutých pri štruktúrnej analýze kysličníka chrómového [1].

Experimentálna časť

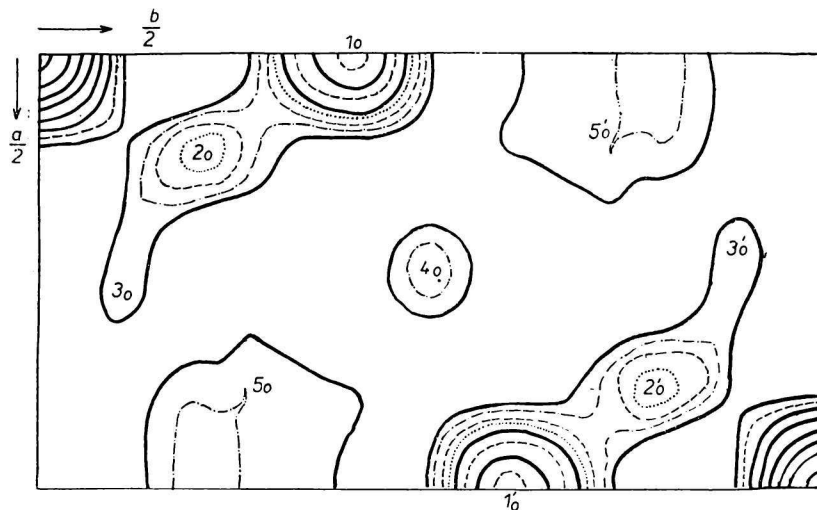
Určenie polôh atómov v projekcii (001) a (100)

Štruktúra kysličníka chrómového má ortorombickú symetriu a mriežkové konštanty: $a = 4,789 \text{ \AA}$, $b = 8,557 \text{ \AA}$, $c = 5,743 \text{ \AA}$. Priestorová grupa je $C_{2v}^{16} - C2cm$. Základná bunka obsahuje štyri štruktúrne jednotky CrO_3 [1].

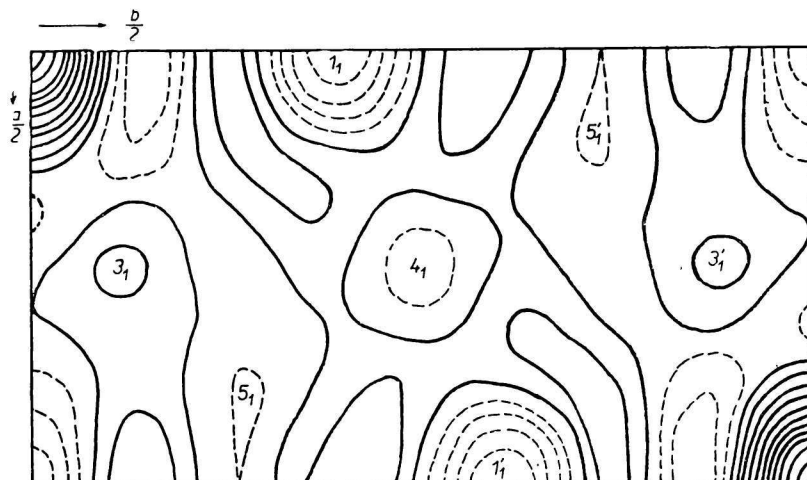
Projekcia (001) je necentrosymetrická cm . Nové rozmiestenie atómov sme určili podrobnou analýzou Pattersonových syntéz $P(u, v, 0)$ a $P(u, v, 1)$. Na výpočet sme použili experimentálne údaje A. Byströma a K. A. Wilhelmiho [1]. Maximá 1_0 a $1'_0$ v syntéze $P(u, v, 0)$, resp. 1_1 a $1'_1$ v syntéze $P(u, v, 1)$ odpovedajú medziatómovým vektorom Cr—Cr. Maximá 2_0 a $2'_0$ v syntéze $P(u, v, 0)$, resp. 2_1 a $2'_1$ v syntéze $P(u, v, 1)$ odpovedajú medziatómovým vektorom Cr—O_I (obr. 1a a 1b). Polohy chrómu a dvoch „väzbových“ kyslíkov O_I, vypočítané z veľkostí medziatómových vektorov, odpovedajú pomerne presne rozmiestieniu atómov v pôvodne určenej štruktúre CrO_3 [1] s približne rovnakou medziatómovou vzdialenosťou Cr—O_I: 1,76 Å (1,79 Å v pôvodne určenej štruktúre CrO_3 [1]).

Maximá 3_0 , $3'_0$ a 4_0 , resp. 3_1 , $3'_1$ a 4_1 v syntézach $P(u, v, 0)$ a $P(u, v, 1)$ odpovedajú medziatómovým vektorom Cr—O_{IV}. Ich veľkosti a kladné hodnoty maxim 3_1 a $3'_1$, resp.

záporná hodnota maxima 4_1 ukazujú, že súradnica $z_{O_{IV}}$ je približne rovnaká ako súradnica z_{Cr} , patriaceho k tomu istému tetraédru. Pretiahnutý tvar maxim 3_0 a $3'_0$ nedovolil presne určiť súradnicu x pre kyslík O_{IV} . Obmedzil však voľbu medziatómovej vzdialenosti $Cr-O_{IV}$ pod hodnotu 1,55 Å. Poloha maxim 3_1 a $3'_1$, resp. 4_1 v Pattersonovej syntéze $P(u, v, 1)$ tak isto ukázala, že voľbu medziatómovej vzdialenosti $Cr-O_{IV}$ treba obmedziť na obor 1,35–1,55 Å.



Obr. 1a. Pattersonova projekcia $P(u, v, 0)$. Vrstevnice sú zakreslené v ľubovoľnej stupnici. Prvý interval má podrobnejšie delenie.



Obr. 1b. Pattersonova syntéza $P(u, v, 1)$. Vrstevnice sú zakreslené v ľubovoľnej stupnici. V oblastiach so zápornými hodnotami sú vrstevnice zakreslené čiarkovane.

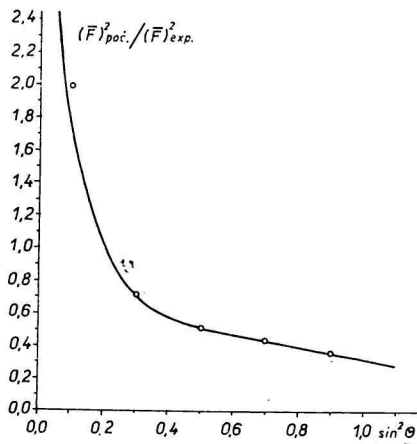
Polohu kyslíka O_{III} bolo možné určiť predovšetkým pomocou záporných maxim 5_1 a $5'_1$ v syntéze $P(u, v, 1)$, pretože Pattersonova projekcia $P(u, v, 0)$ poskytla v polohách, odpovedajúcich medziatómovým vektorom $Cr-O_{III}$, značne roziahnuté maximá 5_0 a $5'_0$.

Súradnice z pri atónoch ležiacich na rovine symetrie (štvornásobná poloha b) môžu byť $\frac{1}{4}$ alebo $\frac{3}{4}$, pri atónoch s ťažiskom na dvojnásobnej osi súmernosti (štvornásobná poloha a) 0 alebo $\frac{1}{2}$. Z kladných a záporných hodnôt maxim v Pattersonovej syntéze $P(u, v, 1)$ vyplynulo, že atómy Cr , O_{III} a O_{IV} musia ležať približne na rovine symetrie, kým atómy O_I sa nachádzajú na dvojnásobnej osi súmernosti. Polohy atómov určené pomocou Pattersonovej analýzy sú uvedené v tab. 2.

Tabuľka 2

	x	y	z
Cr	0,500	0,400	0,250
O_I	0,883	0	0
O_{III}	0,800	0,342	$\leq 0,250$
O_{IV}	0,433	0,225	$\leq 0,250$

Z polôh atómov určených pomocou Pattersonovej analýzy sme vypočítali hodnoty štruktúrnych faktorov $|F_{hkl}|_{\text{poč.}}$. V dôsledku systematických odchýlok hodnôt vypočítaných štruktúrnych faktorov $(F)_{\text{poč.}}$ od pozorovaných $(F)_{\text{exp.}}$, uvedených v práci [1],



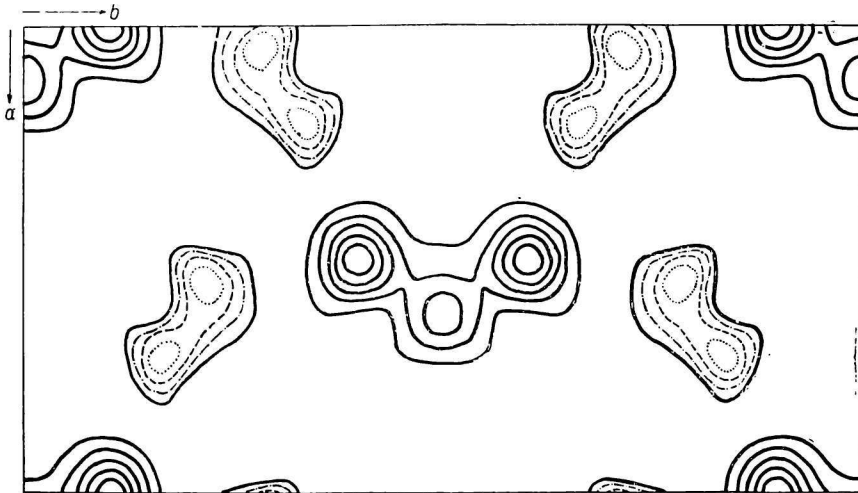
Obr. 2.

bolo potrebné korigovať $(F)_{\text{exp.}}$. Najprv sme vypočítali pomer priemerných hodnôt $(F)_{\text{poč.}}$ a $(F)_{\text{exp.}}$ v oboroch $\sin\theta$: $< 0,0-0,2 >$, $< 0,2-0,4 >$, $< 0,4-0,6 >$, $< 0,6-0,8 >$ a $< 0,8-1,0 >$. Výsledky sme graficky znázornili ako závislosť hodnoty $(F)_{\text{poč.}}^2 / (F)_{\text{exp.}}^2$ od hodnoty $\sin\theta$ (obr. 2). Ako atómové faktory sme použili údaje J. N. van

Niekerka a F. R. L. Schoeninga [7] pre chróm; pre kyslík sme interpolovali hodnoty uvedené v [8] pre O a O². Pomocou grafu znázorneného na obr. 2 sme vykonali korekciu všetkých pozorovaných hodnôt štruktúrnych faktorov (F_{hko})_{exp.} a (F_{okl})_{exp.}, uvedených v práci [1]. Korekciu štruktúrnych faktorov (F_{okl}) bolo však potrebné vykonať pomocou odlišnej závislosti v dôsledku anizotropného teplotného faktora.

Korigované hodnoty (F_{hko})_{exp.} sme použili na výpočet fáz koeficientov Fourierovho rozvoja elektrónovej hustoty pre projekciu $\rho(x, y, 0)$ a znamienok koeficientov pre projekciu $\rho(0, y, z)$.

Projekcia elektrónovej hustoty $\rho(x, y, 0)$ je znázornená na obr. 3. Súradnice atómov vypočítané z Fourierovej analýzy $\rho(x, y, 0)$ potvrdili správnosť súradníc zvolených po podrobnej analýze Pattersonových syntéz $P(u, v, 0)$ a $P(u, v, 1)$.



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

Zhoda medzi pozorovanými a vypočítanými štruktúrnymi faktormi je uvedená v tab. 3. Faktor spoľahlivosti R , počítaný pre F_{hko} podľa vzťahu (1), je 0,18, kým v štruktúre navrhnutéj Byströmom a Wilhelmim je 0,40. Znamená to podstatné i žiaduce zlepšenie.

Projekcia do roviny (100) je centrosymetrická, so symetriou pgm v prípade, že atómy O_{III} a O_{IV} ležia na rovine súmernosti. O prítomnosti roviny súmernosti svedčí okrem Pattersonovej syntézy $P(u, v, 1)$ aj rozloženie maxím v Pattersonovej syntéze $P(0, v, w)$. Maximá v syntéze $P(0, v, w)$ sú koncentrované v okolí priamok rovnobežných s osou b vo výškach $w = 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$ a $\frac{3}{4}$.

Znamienka koeficientov pre Fourierovu syntézu $\rho(0, y, z)$ sme určili jednak výpočtom zo známych polôh atómov, jednak pomocou nerovností. Jednotkové štruktúrne faktory, ktoré vystupujú v nerovnostiach, sme počítali podľa H. Lipsona a W. Cochranu [9].

Použitie nerovností viedlo k určeniu znamienok $s(0kl)$ pri týchto F_{okh} :

$$\begin{array}{llll}
 s(002) = - & s(006) = - & s(040) = - & s(044) = - \\
 s(004) = + & s(008) = + & s(042) = + & s(046) = +
 \end{array}$$

Tabuľka 3

Hodnoty pozorovaných F_{exp} , a vypočítaných $F_{\text{poč}}$. štruktúrnych faktorov

hkl	F_{exp}	$F_{\text{poč}}$	hkl	F_{exp}	$F_{\text{poč}}$	hkl	F_{exp}	$F_{\text{poč}}$
020	22	+15	400	23	27	041	37	-36
040	16	-29	420	—	4	042	46	+59
060	24	-20	440	35	37	043	33	+25
080	11	+20	460	24	25	044	18	-17
0.10.0	13	+21				045	21	-15
			510	12	10	046	21	+24
110	83	79	530	—	8			
130	33	41	550	24	26	061	24	+32
150	51	51				062	59	+41
170	16	4	600	17	14			
190	21	21				063	20	-24
200	89	83	002	86	-86	064	21	-15
220	25	33	004	72	+70	065	14	+16
240	34	30	006	26	-23	066	24	+20
260	40	34	008	22	+25			
280	19	21				081	16	+20
2.10.0	24	24	021	67	-88	082	—	-4
			022	31	+19	083	19	-16
310	42	40	023	57	+58	084	7	+14
330	27	31	024	12	+17	085	11	+11
350	45	40	025	38	-32			
370	23	18	026	—	+5	0.10.1	—	+4
390	19	6	027	21	+18	0.10.2	10	-9

Pre ostatné štruktúrne faktory F_{0kl} sme zistili tieto podmienky:

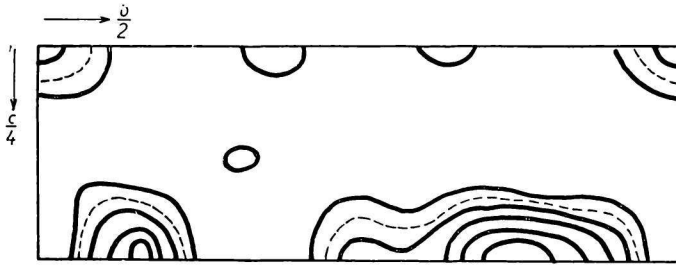
- a) $s(020) = s(024) = -s(060) = s(062) = -s(064) = s(066)$
 b) $s(021) = -s(023) = s(025) = -s(027) = s(063) = -s(061) = -s(065)$
 c) $s(041) = -s(043) = s(045) = -s(081) = s(083) = -s(085)$
 d) $s(0.10.0) = -s(0.10.2)$

Iba pri troch prípadoch: $s(080)$, $s(084)$ a $s(022)$ neviedli nerovnosti k obmedzeniam výberu znamienka.

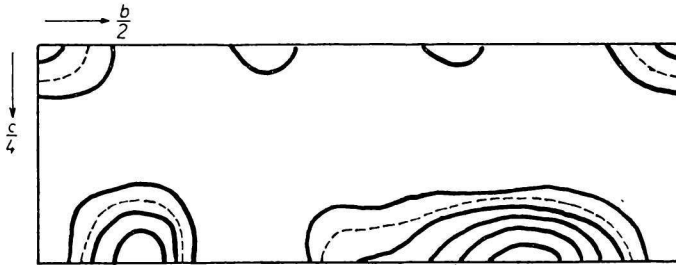
Zo znamienok F_{0kl} je možné dve ľubovoľne zvoliť; jedno pre koeficient s $l = 2n$ a jedno pre koeficient s $l = 2n + 1$ (od voľby znamienok závisí iba umiestenie počiatku základnej bunky v niektorom zo stredov symetrie). Najúčelnejším bolo zvoliť si znamienko koeficienta F_{0kl} zo skupiny reflexií a a zo skupiny b , resp. c , čím sme určili znamienka všetkých ostatných koeficientov skupiny. Pre skupinu a a b sme zvolili znamienka týmto spôsobom:

- a) $s(020) = s(024) = -s(060) = s(062) = -s(064) = s(066) = +$
 b) $s(021) = -s(023) = s(025) = -s(027) = s(063) = -s(061) = -s(065) = -$

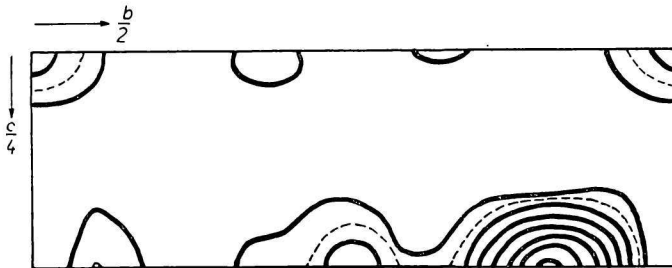
Pre voľbu znamienok skupiny c a d boli potom možné 4 kombinácie. Fourierove analýzy odpovedajúce týmto 4 kombináciám sú znázornené na obr. 4a až 4d. Tetraedrická



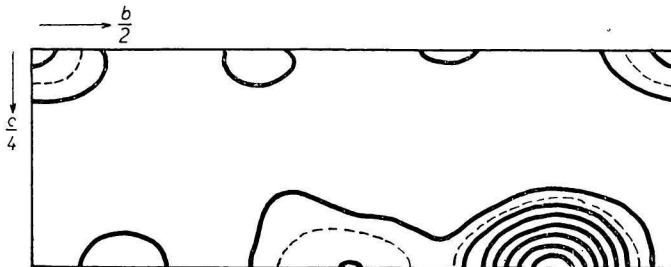
Obr. 4a. Fourierova analýza $\rho(cyz)$, odpovedajúca kombinácii znamienok: $s(020) = +$,
 $s(021) = -$, $s(041) = +$, $s(0.10.0) = -$



Obr. 4b. Fourierova analýza $\rho(oyz)$, odpovedajúca kombinácii znamienok: $s(020) = +$,
 $s(021) = -$, $s(041) = +$, $s(0.10.0) = +$



Obr. 4c. Fourierova analýza $\rho(oyz)$, odpovedajúca kombinácii znamienok: $s(020) = +$,
 $s(021) = -$, $s(041) = -$, $s(0.10.0) = -$



Obr. 4d. Fourierova analýza $\rho(oyz)$, odpovedajúca kombinácii znamienok: $s(020) = +$,
 $s(021) = -$, $s(041) = -$, $s(0.10.0) = +$

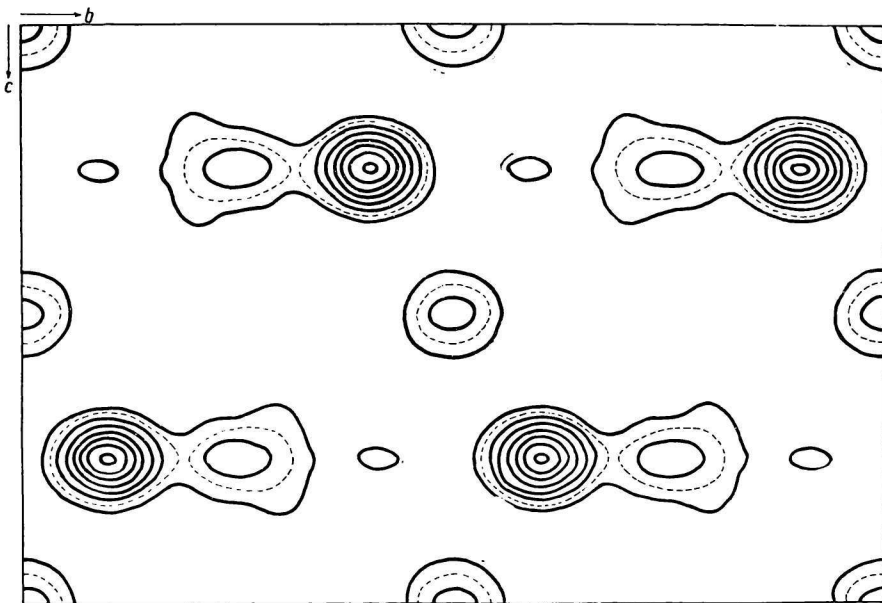
koordinácia kyslíkov okolo chrómu vylučuje možnosť voľby znamienka + pre skupinu reflexií *c*. Pre skupinu reflexií *d* je pravdepodobnejšia voľba znamienka +:

$$c) s(041) = -s(043) = s(045) = -s(081) = s(083) = -s(085) = -$$

$$d) s(0.10.0) = -s(0.10.2) = +$$

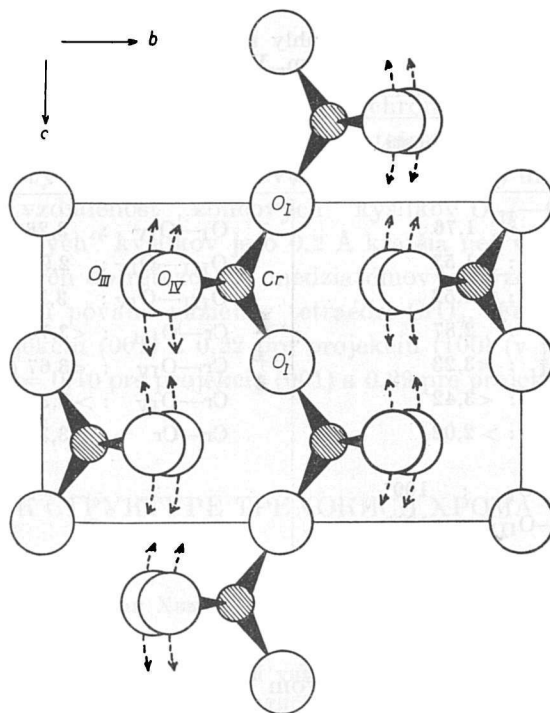
Fourierova analýza $\rho(0yz)$, odpovedajúca uvedenej kombinácii znamienok, je znázornená na obr. 4d.

Rovnakú kombináciu znamienok, akú sme získali pomocou nerovností, určili sme i pri výpočte znamienok F_{hkl} z polôh atómov uvedených v tab. 2. Po dopočítaní znamienok ostávajúceho troch koeficientov: $s(080)$, $s(084)$ a $s(022)$ vypočítali sme $\rho(0kl)$ pomocou všetkých koeficientov. Výsledok výpočtu je znázornený na obr. 5.



Obr. 5. Projekcia elektrónovej hustoty do roviny (100), počítaná pomocou všetkých koeficientov.

Faktor spoľahlivosti R , počítaný pre projekciu (100) pomocou vzťahu (1), ale bez príspevku štruktúrnych faktorov F_{00l} , má hodnotu 0,35 (0,36 v práci [1]). Ak sme pri výpočte $(F_{0kl})_{\text{poč.}}$ brali do úvahy len príspevky Cr a O_{I} , nadobudol faktor spoľahlivosti R hodnotu 0,36. Z tohto porovnania bolo ihneď jasné, že príspevok atómov O_{III} a O_{IV} musí byť zoslabený účinkom teplotných kmitov alebo štatistického vychýlenia z roviny súmernosti. Vypočítali sme preto hodnoty atómových faktorov f'_0 pre kyslíky O_{III} a O_{IV} , aby bola ideálna zhoda medzi $F_{\text{exp.}}$ a $F_{\text{poč.}}$. Ukázalo sa, že hodnoty f'_0 , vynesené v závislosti od $\sin\theta/\lambda$, ležia priemerne nižšie ako hodnoty f_0 uvedené v [8]. Rovina súmernosti je teda prítomná v štruktúre CrO_3 len ako dôsledok štatistického vychýlenia kyslíkov O_{III} a O_{IV} z polôh $z = 1/4$, resp. $3/4$. Ak sme pri výpočte $(F_{0kl})_{\text{poč.}}$ počítali príspevky O_{III} a O_{IV} pomocou experimentálne určených f'_0 , dosiahli sme pre faktor spoľahlivosti R hodnotu 0,22 (0,27 bez príspevku F_{00l}).



Obr. 6. Štruktúra CrO_3 . Atómy O_{III} a O_{IV} sa vychýľujú z roviny súmernosti na opačné strany.

Diskusia

Štruktúrna analýza kysličníka chrómového, ktorú sme vykonali pomocou experimentálnych údajov A. Byströma a K. A. Wilhelmiho [1], ukázala niektoré nové štruktúrne zvláštnosti.

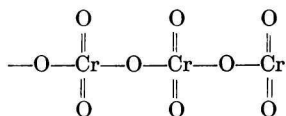
Predovšetkým sa ukázalo, že tetraedrické usporiadanie kyslíkov okolo chrómu deformuje sa výchylkami atómov O_{III} a O_{IV} z roviny súmernosti. V tab. 4 sú uvedené medziatómové vzdialenosti a uhly za predpokladu, že $z_{\text{O}_{III}}$ a $z_{\text{O}_{IV}} = 0,250$. Je zrejmé, že ak sú atómy O_{III} a O_{IV} vychýlené z roviny symetrie v opačných smeroch (obr. 6), zväčší sa väzbový uhol $\text{O}_{III}-\text{Cr}-\text{O}_{IV}$ a medziatómová vzdialenosť $\text{O}_{III}-\text{O}_{IV}$, pre ktoré vyšli príliš malé hodnoty. Súčasne sa zmenší medziatómová vzdialenosť medzi chrómom a kyslíkmi O_{III} a O_{IV} zo susedných tetraédrov, ktorá bola pôvodne 3,67 Å a 3,70 Å. Každý chróm je potom koordinovaný 7 atómami kyslíka vo vzdialenostiach: $\text{Cr}-\text{O}$: 1,76 Å ($2 \times$); $> 1,52$ Å; $> 1,53$ Å; $> 3,38$ Å (v smere osi a); $< 3,67$ Å (v smere osi c); $< 3,70$ Å (v smere osi c).

Tabuľka 4

Medziatómové vzdialenosti a väzbové uhly atómov v tetraédri CrO_4 a vzdialenosť atómov patriacich k rozličným tetraédrom. Vzdialenosti sú počítané za predpokladu, že atómy O_{III} a O_{IV} ležia na rovine súmernosti

Medziatómové vzdialenosti v tetraédri CrO_4 (Å)	Medziatómové vzdialenosti medzi tetraédrami CrO_4 (Å)
$\text{Cr}-\text{O}_{\text{I}} : 1,76$	$\text{O}_{\text{I}}-\text{O}_{\text{IV}} : 3,28$
$\text{Cr}-\text{O}_{\text{III}} : > 1,53$	$\text{O}_{\text{III}}-\text{O}_{\text{IV}} : 2,99$ (v smere osi c)
$\text{Cr}-\text{O}_{\text{IV}} : > 1,52$	$\text{O}_{\text{III}}-\text{O}_{\text{IV}} : 3,19$ (v smere osi a)
$\text{O}_{\text{I}}-\text{O}_{\text{I}} : 2,87$	$\text{Cr}-\text{O}_{\text{III}} : < 3,70$ (v smere osi c)
$\text{O}_{\text{I}}-\text{O}_{\text{III}} : < 3,23$	$\text{Cr}-\text{O}_{\text{IV}} : < 3,67$ (v smere osi c)
$\text{O}_{\text{I}}-\text{O}_{\text{IV}} : < 3,42$	$\text{Cr}-\text{O}_{\text{IV}} : > 3,38$ (v smere osi a)
$\text{O}_{\text{III}}-\text{O}_{\text{IV}} : > 2,02$	$\text{Cr}-\text{Cr} : 3,34$ (v reťazci)
$\angle \text{O}_{\text{I}}-\text{Cr}-\text{O}_{\text{I}} : 109^\circ$	
$\angle \text{O}_{\text{I}}-\text{Cr}-\text{O}_{\text{III}} : < 120^\circ$	
$\angle \text{O}_{\text{I}}-\text{Cr}-\text{O}_{\text{IV}} : < 117^\circ$	
$\angle \text{O}_{\text{III}}-\text{Cr}-\text{O}_{\text{IV}} : > 83^\circ$	

„Väzbové“ kyslíky, prostredníctvom ktorých sú tetraédre CrO_4 viazané do reťazcov, sú vzdialené od chrómu približne o vzdialenosť 0,2 Å väčšiu než „koncevé“ kyslíky. Medziatómové vzdialenosti, ako aj rozdiely v dĺžkach väzieb $\text{Cr}-\text{O}$ medzi chrómom a „väzbovými“ kyslíkmi na jednej strane a medzi chrómom a „koncevými“ kyslíkmi na druhej strane poukazujú na prevažne kovalentný charakter väzieb. Štruktúru CrO_3 je potom možné znázorniť vzorcom



Riešenie štruktúry kysličníka chrómového nepovažujeme za uzavreté. Po nasnímkovaní celej reflexnej gule chceme urobiť priestorovú Pattersonovu a Fourierovu analýzu za účelom získania presnejších údajov o rozmiestení atómov v štruktúre kysličníka chrómového.

Súhrn

Znovu sa určila štruktúra kysličníka chrómového pomocou $(F_{hko})^2$ analýzy a $(F_{hki})^2$ analýzy a z projekcií elektrónových hustôt $\rho(x, y)$ a $\rho(y, z)$. Znamienka koeficientov F_{okl} sa vypočítali pomocou nerovností. Ako experimentálne

hodnoty pre štruktúrnu analýzu sa použili údaje A. Byströma a K. A. Wilhelmho [1].

Zistili sa nové súradnice atómov uvedené v tab. 2. Štruktúrna analýza ukázala, že „koncové“ kyslíky viazané len na chróm sú štatisticky vychýlené z roviny symetrie, čím sa čiastočne deformuje tetraedrická koordinácia kyslíkov okolo chrómu. Týmto vychýlením zväčšuje sa i väzbový uhol $O_{III}-Cr-O_{IV}$ a medziatómová vzdialenosť „koncových“ kyslíkov $O_{III}-O_{IV}$. Vzdialenosť chrómu od „koncových“ kyslíkov je o 0,2 Å kratšia než vzdialenosť chrómu od kyslíkov viazaných do reťazca. Z medziatómových vzdialeností vyplýva prevažne kovalentná povaha väzieb v tetraédri CrO_4 . Faktor spoľahlivosti R je 0,18 pre projekciu (001) a 0,22 pre projekciu (100) (v pôvodne určenej štruktúre [1] je $R = 0,40$ pre projekciu (001) a 0,29 pre projekciu (100)). V práci sa ešte pokračuje.

К СТРУКТУРЕ ТРЕХОКИСИ ХРОМА

Ф. ГАНЦ, Д. ШТЕМЦЕЛОВА

Отдел неорганической химии Химического института Словацкой Академии наук
в Братиславе

Кафедра неорганической и физической химии Университета им. Коменского
в Братиславе

Выводы

Вновь определялась структура трехокиси хрома CrO_3 при помощи $(F'_{hko})^2$ — и $(F'_{hkl})^2$ — анализом, а также с применением проекций электронных плотностей $\rho(y, x)$ и $\rho(y, z)$. Знаки коэффициентов F'_{okl} были рассчитаны с помощью неравенств. В качестве экспериментальных значений для структурного анализа применены данные А. Б и с т р э м а и К. А. В и л ь г е л ь м и [1].

Определены новые значения координат атомов, приведенные в таблице 2. Структурный анализ показывает, что «концевые» атомы кислорода, связанные только с хромом, статистически отклонены от плоскости симметрии, вследствие чего тетраэдрическая координация атомов кислорода вокруг хрома отчасти искажается. Вследствие этого отклонения увеличиваются также валентный угол $O_{III}-Cr-O_{IV}$ и межатомное расстояние «концевых» атомов кислорода $O_{III}-O_{IV}$. Расстояние атома хрома от «концевых» атомов кислорода на 0,2 Å короче чем расстояние хрома от атомов кислорода, связанных в цепи. Из значений межатомных расстояний следует, что связи в тетраэдре CrO_4 являются преимущественно ковалентными. Значение фактора допустимости для проекции (001) $R = 0,18$ и для проекции (100) $R = 0,22$. В первоначально определенной структуре [1] $R = 0,40$ для проекции (001) и $R = 0,29$ для проекции (100).

Поступило в редакцию 7. 9. 1959 г.

BEMERKUNGEN ZUR STRUKTUR VON CHROM(VI)-OXYD

F. HANIC, D. ŠTEMPELOVÁ

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

Lehrstuhl für anorganische und physikalische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät an der Komenský-Universität in Bratislava

Zusammenfassung

Es wurde neuerlich die Struktur von Chrom(VI)-oxyd CrO_3 bestimmt, u. zw. mittels der $(F_{hko})^2$ — und $(F_{hkl})^2$ — Analyse und aus den Projektionen der Elektronendichten $\rho(x, y)$ und $\rho(y, z)$. Die Vorzeichen der Koeffizienten F_{ohl} wurden mit Hilfe der Ungleichheiten berechnet. Als experimentelle Werte für die Strukturanalyse wurden die Angaben von A. Byström und K. A. Wilhelmi [1] benützt.

Es wurden neue Koordinaten der Atome festgestellt, die in Tabelle 2 angeführt werden. Die Strukturanalyse zeigte, dass die „End“-Sauerstoffe, die nur an Chrom gebunden sind, statistisch aus der Symmetrieebene hinausgeneigt sind, wodurch teilweise die tetraedrische Koordination der Sauerstoffe um das Chrom deformiert wird. Durch dieses Hinausbeugen vergrößert sich auch der Bindungswinkel $\text{O}_{\text{III}}-\text{Cr}-\text{O}_{\text{IV}}$ und der zwischenatomare Abstand der „End“-Sauerstoffe $\text{O}_{\text{III}}-\text{O}_{\text{IV}}$. Der Abstand des Chroms von den „End“-Sauerstoffen ist um 0,2 Å kürzer, als der Abstand des Chroms von den Sauerstoffen, die an die Kette gebunden sind. Aus den zwischenatomaren Abständen ergibt sich der überwiegend kovalente Charakter der Bindungen im Tetraeder CrO_4 . Der Zuverlässigkeitsfaktor R beträgt 0,18 für die Projektion (001) und 0,22 für die Projektion (100) (in der ursprünglich bestimmten Struktur [1] ist $R = 0,40$ für die Projektion (001) und 0,29 für die Projektion (100)). Diese Arbeit wird fortgesetzt.

In die Redaktion eingelangt den 7. 9. 1959

LITERATÚRA

1. Byström A., Wilhelmi K. A., Acta Chem. Scand. 4, 1131 (1950). — 2. Westrik R., MacGillavry C. H., Acta Cryst. 7, 764 (1954). — 3. Syneček V., Hanic F., Českoslov. čas. fys. 4, 5 (1954). — 4. Petrášová M., Madar J., Hanic F., Chem. zvesti 12, 410 (1958). — 5. Corbridge D. E. C., Acta Cryst. 9, 308 (1956). — 6. Hanic F., Chem. zvesti 10, 268 (1956). — 7. van Niekerk J. N., Schoening F. R. L., Acta Cryst. 4, 382 (1951). — 8. Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen II, 571. — 9. Lipson H., Cochran W., The Determination of Crystal Structures, London 1953.

Do redakcie došlo 7. 9. 1959

Adresa autorov:

Dr. František Hanic, kandidát matematicko-fyzikálnych vied, Bratislava, Kollárovo námestie 2, Chemický pavilón SVŠT.

Dalma Štempelová, Katedra anorganickej a fyzikálnej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského, Bratislava, Šmeralova 2,