

Kryštalochémia komplexných fluoridov všeobecného zloženia A_2MF_6 Vypresnenie štruktúry $(NH_4)_2SiF_6$

F. HANIC

Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied,
Bratislava

Venované prof. RNDr. PhMr. Stanislavovi Škramovskému, DrSc.,
k 65. narodeninám

Medzi trigonálnou, hexagonálnou a kubickou modifikáciou komplexov A_2MF_6 existuje blízka príbuznosť. Paralelné trojvrstvy $A-MF_6-A$ existujú pri trigonálnej forme v slede *aaa...*, pri hexagonálnej v slede *ababab...*, pri kubickej v slede *abcabc...* Kubické kryštály $(NH_4)_2SiF_6$ sú izoštruktúrne s $(NH_4)_2PtCl_6$.

Fluorokremičitan amónny patrí do skupiny komplexných fluoridov všeobecného vzorca A_2MF_6 , kde $A = NH_4, K, Rb, Cs, Tl$ a $M = Si, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Ge, Zr, Rh, Pd, Sn, Hf, Re, Os, Ir, Pt, Pb$. Hoci zlúčeniny patriace do tejto skupiny kryštalizujú v troch rôznych formách: kubickej *C*, hexagonálnej *H* a trigonálnej *T*, existuje medzi nimi úzky vzťah. Štruktúry všetkých troch foriem sú tvorené najtesnejším usporiadaním iónov A^+ a F^- . Veľké ióny A^+ sú obklopené dvanástimi iónmi F^- vo forme kuboooktaédra. Ióny M^{n+} sú obklopené oktaedricky šiestimi iónmi F^- . Mnohé z týchto zlúčenín sa vyskytujú vo všetkých troch formách.

Kryštalochémia komplexov A_2MF_6

Hexafluorokomplexy A_2MF_6 kryštalizujú v troch formách:

- a) v plošne centrovanej kubickej forme *C*, štruktúrny typ K_2PtCl_6 ,
- b) v hexagonálnej forme *H*, štruktúrny typ K_2MnF_6 [1],
- c) v trigonálnej forme *T*, štruktúrny typ K_2GeF_6 [2].

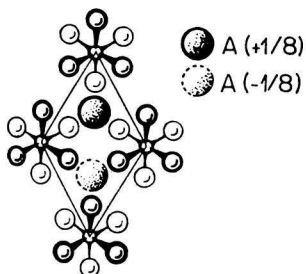
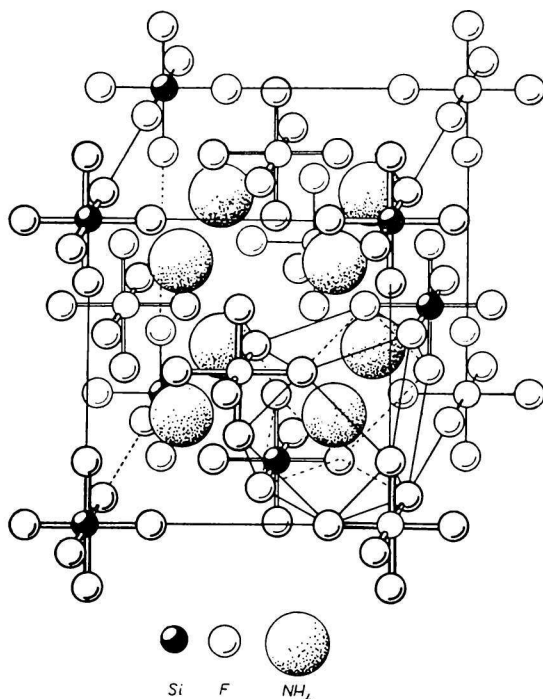
Štruktúry všetkých troch foriem sú založené na tesnom usporiadaní iónov A^+ a F^- . Niektoré z komplexných fluoridov existujú vo všetkých troch formách, čo poukazuje na blízku príbuznosť a porovnateľnú mriežkovú energiu všetkých troch modifikácií. Vznik modifikácií *C*, *H* a *T* súvisí s tepelným spracovaním komplexných fluoridov, medzi jednotlivými modifikáciami však neexistujú presné hranice, ktoré by vymedzovali oblasť ich existencie.

Všetky tri formy (*C*, *H*, *T*) obsahujú izolované skupiny MF_6^{2-} s oktaedrickým usporiadaním. Veľké kationy A^+ sú obklopené dvanástimi aniónmi F^- vo forme kuboooktaédra. Toto obklopenie je pravidelné iba pri kryštáloch s kubickou symetriou (obr. 1). V hexagonálnych a trigonálnych kryštáloch je kuboooktaedrické obklopenie deformované na skupinu $9 + 3$ atómov fluóru, s tromi atómami F vo väčšej vzdialenosti, alebo na skupinu $3 + 6 + 3$ atómov.

Blízky vzťah medzi tromi modifikáciami *C*, *H* a *T* vyplýva tiež z nasledujúceho opisu: Štruktúry všetkých troch foriem pozostávajú z paralelných vrstiev, obsahujúcich oktaédre MF_6 , ktoré sa striedajú s dvojvrstvami kationov A^+ . Usporiadanie oktaédrov

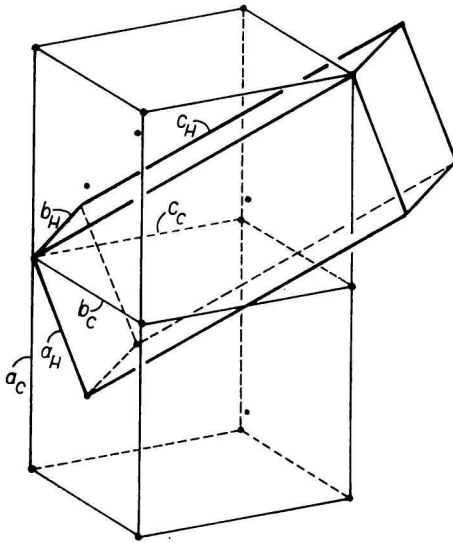
MF_6 a katiónov A je v každej vrstve rovnaké a má symetriu $p6$. Vrstvy MF_6 a dve priľahlé vrstvy s katiónmi A^+ majú pri všetkých troch formách rovnakú relatívnu orientáciu (obr. 2). Tesné usporiadanie atómov pri jednotlivých modifikáciách C , H a T dá sa dosiahnuť posunom trojvrstiev o vektor $\pm (\vec{a}_H - \vec{b}_H)/3$, kde \vec{a}_H a \vec{b}_H sú vektory, ktoré charakterizujú hexagonálnu translačnú mriežku vrstiev A a MF_6 .

Obr. 1. Kryštalová štruktúra $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Skupiny NH_4 sú reprezentované atómami N.



Obr. 2. Trojvrstvia, obsahujúca anióny MF_6^{2-} s dvoma priľahlými vrstvami katiónov A^+ . Pri kubickej modifikácii sú frakčné súradnice katiónov A^+ v smere osi c (hexagonálna reprezentácia) $\pm 1/8$.

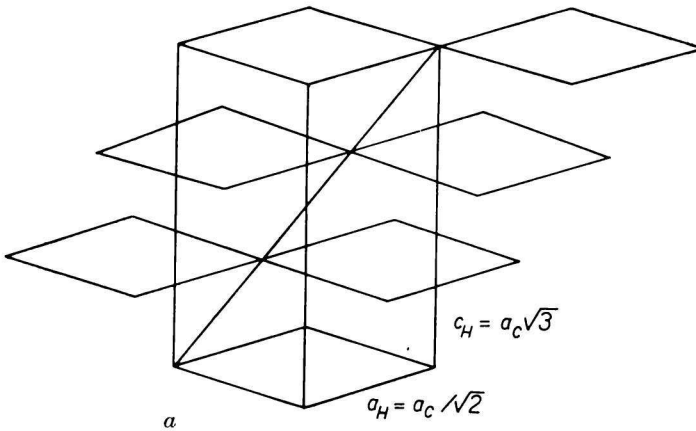
Pri F -centrovanej mriežke dá sa konštruovať hexagonálna mriežka s pomerom osí $c/a = \sqrt{6} = 2,45$. Transformácia $H \rightarrow C$ je znázornená na obr. 3. Vrstvy oktaédrov MF_6 a priľahlé vrstvy katiónov A sú orientované rovnobežne s rovinou (0001) hexagonálnej mriežky takým spôsobom, že každá štvrtá trojvrstvia (A—M—A) sa stáva identickou s prvou (obr. 4). Sled trojvrstiev je $abcabc$. Orientácia oktaédrov MF_6 je paralelná.



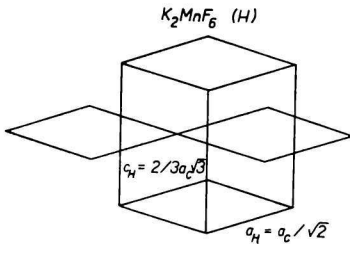
Obr. 3. Transformácia kubickej F -centrovanej mriežky na hexagonálnu s pomerom osí $c/a = 6$.

$$a_H = a_c / \sqrt{2}; c_H = a_c \sqrt{3};$$

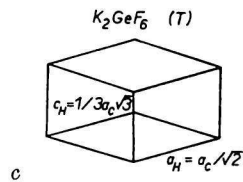
$$c_H / a_H = \sqrt{6} = 2,45.$$



a



b



c

Obr. 4. Usporiadanie trojvrstiev ($A-MF_6-A$) pri kubickej C (a), hexagonálnej H (b) a trigonálnej T (c) modifikácii.

Tabuľka 1

Kryštálové štruktúry komplexných fluoridov

| | (NH ₄) ₂ | K ₂ | Rb ₂ | Cs ₂ | Tl ₂ |
|------------------|---------------------------------|---|---|---|-----------------------------|
| SiF ₆ | <i>C</i> [5—7] <i>T</i> [11] | <i>C</i> [6, 15] <i>H</i> [16] | <i>C</i> [6] | <i>C</i> [6] | <i>C</i> [6, 17] |
| TiF ₆ | <i>T</i> [15] | <i>C</i> [15] <i>H</i> [15] <i>T</i> [33, 31] | <i>C</i> [15] <i>H</i> [15] <i>T</i> [15] | <i>C</i> [15] <i>T</i> [15] | <i>C</i> [15] <i>T</i> [15] |
| VF ₆ | | <i>H</i> [32] <i>T</i> [32] | <i>H</i> [32] <i>T</i> [32] | <i>C</i> [32] <i>H</i> [32] <i>T</i> [32] | |
| CrF ₆ | | <i>C</i> [10, 29] <i>H</i> [10] | <i>C</i> [10] <i>H</i> [10] | <i>C</i> [10, 29] | |
| MnF ₆ | | <i>C</i> [1] <i>H</i> [1, 12] <i>T</i> [1] | <i>C</i> [1] <i>H</i> [1] | <i>C</i> [1] | |
| CoF ₆ | | | | <i>C</i> [13] | |
| NiF ₆ | | <i>C</i> [14] | <i>C</i> [10] | <i>C</i> [10] | |
| GeF ₆ | <i>C</i> [3] <i>T</i> [2] | <i>H</i> [18] <i>T</i> [2] | <i>H</i> [18] <i>T</i> [19] | <i>C</i> [20, 21] | |
| ZrF ₆ | | | <i>T</i> [30] | <i>T</i> [30] | |
| RhF ₆ | | <i>T</i> [22] | <i>T</i> [22] | <i>H</i> [23] <i>T</i> [22] | |
| PdF ₆ | | <i>H</i> [24] <i>T</i> [25] | <i>C</i> [24] <i>H</i> [15] | <i>C</i> [24, 21] | |
| SnF ₆ | | <i>T</i> [23] | <i>T</i> [23] | <i>T</i> [23] | |
| HfF ₆ | | | <i>T</i> [30] | <i>T</i> [30] | |
| ReF ₆ | <i>T</i> [26] | <i>T</i> [26] | <i>T</i> [26] | <i>T</i> [26] | |
| OsF ₆ | | <i>T</i> [27] | | <i>T</i> [27] | |
| IrF ₆ | <i>T</i> [27] | <i>T</i> [27] | <i>T</i> [27] | <i>T</i> [27] | |
| PtF ₆ | | <i>T</i> [21, 28] | <i>T</i> [21] | <i>T</i> [21] | |
| PbF ₆ | | <i>T</i> [23] | <i>T</i> [23] | <i>C</i> [23] <i>T</i> [23] | |

Tabuľka 2

Jednotkové bunky a symetria komplexných fluoridov A_2MF_6

| | $(NH_4)_2$ | | | | K_2 | | | | Rb_2 | | | | Cs_2 | | | | Tl_2 | | | | |
|------------------|------------|---------|-------|----------------------|----------------------|----------------------|-------|----------------------|------------------------|---------|-------|----------------------|---------------------|---------|-------|----------------------|------------------------|---------|-------|----------------------|-----------------------|
| | a (Å) | c (Å) | c/a | v (Å) ³ | a (Å) | c (Å) ³ | c/a | v (Å) ³ | a (Å) | c (Å) | c/a | v (Å) ³ | a (Å) | c (Å) | c/a | v (Å) ³ | a (Å) | c (Å) | c/a | v (Å) ³ | |
| SiF ₆ | C | 8,37 | — | — | 147 ^[8-7] | 8,15 | — | — | 135 ^[6,15] | 8,446 | — | — | 151 ^[6] | 8,867 | — | — | 174 ^[6] | 8,58 | — | — | 158 ^[6,17] |
| | H | — | — | — | — | 5,67 | 9,24 | 1,63 | 129 ^[15] | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| | T | 5,76 | 4,77 | 0,828 | 137 ^[11] | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | |
| TiF ₆ | C | — | — | — | — | 8,32 | — | — | 144 ^[15] | 8,49 | — | — | 153 ^[15] | 8,96 | — | — | 180 ^[15] | 8,46 | — | — | 151 ^[15] |
| | H | — | — | — | — | 5,75 | 9,46 | 1,65 | 135 ^[15] | 5,91 | 9,81 | 1,60 | 148 ^[15] | — | — | — | — | — | — | — | — |
| | T | 5,96 | 4,82 | 0,809 | 148 ^[15] | 5,715 | 4,656 | 0,815 | 132 ^[15,22] | 5,88 | 4,78 | 0,813 | 143 ^[15] | 6,15 | 4,06 | 0,807 | 162 ^[15] | 5,92 | 4,84 | 0,818 | 147 ^[15] |
| VF ₆ | C | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 9,03 | — | — | 184 ^[22] | — | — | — | — |
| | H | — | — | — | — | 5,79 | 9,34 | 1,61 | 139 ^[22] | 5,95 | 9,58 | 1,61 | 149 ^[22] | 6,28 | 10,08 | 1,61 | 172 ^[22] | — | — | — | — |
| | T | — | — | — | — | 5,67 | 4,65 | 0,820 | 129 ^[22] | 5,88 | 4,78 | 0,813 | 143 ^[22] | 6,17 | 4,98 | 0,807 | 164 ^[22] | — | — | — | — |
| CrF ₆ | C | — | — | — | — | 8,16 | — | — | 136 ^[10,21] | 8,52 | — | — | 155 ^[10] | 9,02 | — | — | 184 ^[10,22] | — | — | — | — |
| | H | — | — | — | — | 5,70 | 9,35 | 1,64 | 132 ^[10] | 5,95 | 9,69 | 1,63 | 149 ^[10] | — | — | — | — | — | — | — | — |
| | T | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| MnF ₆ | C | — | — | — | — | 8,28 | — | — | 142 ^[11] | 8,43 | — | — | 150 ^[11] | 8,92 | — | — | 178 ^[11] | — | — | — | — |
| | H | — | — | — | — | 5,67 | 9,35 | 1,65 | 130 ^[11,12] | 5,85 | 9,50 | 1,62 | 141 ^[11] | — | — | — | — | — | — | — | — |
| | T | — | — | — | — | 5,71 | 4,65 | 0,814 | 131 ^[11] | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| CoF ₆ | C | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 8,92 | — | — | 178 ^[12] | — | — | — | — |
| | H | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| | T | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| NiF ₆ | C | — | — | — | — | 8,124 | — | — | 134 ^[14] | 8,46 | — | — | 152 ^[10] | 8,93 | — | — | 179 ^[10] | — | — | — | — |
| | H | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| | T | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| GeF ₆ | C | 8,44 | — | — | 151 ^[9] | — | — | — | — | — | — | — | — | 8,99 | — | — | 182 ^[10,21] | — | — | — | — |
| | H | — | — | — | — | 5,71 | 9,27 | 1,62 | 131 ^[15] | 5,94 | 9,63 | 1,62 | 147 ^[15] | — | — | — | — | — | — | — | — |
| | T | 5,85 | 4,775 | 0,816 | 142 ^[15] | 5,62 | 4,65 | 0,827 | 127 ^[15] | 5,82 | 4,79 | 0,823 | 141 ^[15] | — | — | — | — | — | — | — | — |

Pomocou transformačných matíc:

$$H \begin{array}{c|ccc} & C & & \\ \hline & 1/2 & 0 & 1/2 \\ & \overline{1/2} & 1/2 & 0 \\ & 1 & 1 & \overline{1} \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ C \\ \end{array} \begin{array}{c|ccc} & H & & \\ \hline & 2/3 & \overline{2/3} & 1/3 \\ & 2/3 & 4/3 & 1/3 \\ & 4/3 & 2/3 & \overline{1/3} \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array}$$

je možné vypočítať relatívne posuny rozličných vrstiev hexagonálnej mriežky z polohy identickej s prvou vrstvou (obr. 4).

Hexagonálna modifikácia H sa líši od kubickej takým spôsobom, že každá tretia trojvrstva ($A-M-A$) je identická s prvou a sled trojvrstiev je $abab\dots$ s rozličnou orientáciou oktaédrov MF_6 vo vrstvách a a b (obr. 4b). Dĺžka osi c_H hexagonálnej bunky H sa približne rovná $2/3$ z dĺžky osi c hexagonálnej bunky, odvodennej z F -centrovanej kubickej mriežky (modifikácia C). Pomer osí c_H/a_H sa približne rovná 1,63.

V trigonálnej forme T je sled trojvrstiev $aaa\dots$ a všetky oktaédre MF_6 sú orientované paralelne. Os c_T jednotkovej bunky sa približne rovná $1/3$ z dĺžky osi c hexagonálnej bunky, odvodennej z F -centrovanej kubickej mriežky (modifikácia C). Pomer osí c_T/a_T sa približne rovná 0,817 (obr. 4c).

Tab. 1 udáva prehľad kryštálových štruktúr komplexných fluoridov. Mnohé z nich sú polymorfné. V tab. 2 sú zhrnuté všetky dostupné údaje o parametroch jednotkových buniek kubickej (ac), hexagonálnej (a_H, c_H) a trigonálnej (a_T, c_T) modifikácie, ako aj hodnoty c_H/a_H a c_T/a_T . Tab. 2 zhrnuje tiež údaje o objemoch jednotkových buniek ($V_C/4, V_H/2, V_T$). Pokiaľ existujú pri hexafluorokomplexe polymorfné modifikácie, príslušné objemy sa znižujú v poradí: $V_C/4 > V_H/2 > V_T$. Z malých rozdielov objemov hexafluorokomplexov, obsahujúcich rovnaké katióny A, vyplýva, že rozhodujúci vplyv na veľkosť objemu majú katióny A, kým vplyv skupiny MF_6 je len nepatrný.

Celý rad vlastností hexafluorokomplexov súvisí s existenciou identických vrstiev pri rôznych modifikáciách A_2MF_6 . Účelom práce bolo tiež upozorniť na túto súvislosť a možnosť využitia týchto poznatkov pri príprave nových komplexov. Tab. 1 a 2 ukazujú ešte značný počet prázdnych miest.

Podnetom k vypresneniu štruktúry hexafluorokremičitanu amónneho bol celý rad nezrovnalostí, ktorý sa vyskytoval medzi vlastnosťami komplexných fluoridov, vyplývajúcimi z predpokladaného modelu, a medzi skutočne pozorovanými vlastnosťami:

a) Vo väčšine prípadov je zmeraná hustota D_m komplexných fluoridov nižšia než teoretická hodnota D_x , vyplývajúca z predpokladaného vzorca a rozmerov elementárnej bunky. V tab. 3 sú zostavené rozdiely medzi D_m a D_x pre 21 látok. V 17 prípadoch sú rozdiely negatívne (zmeraná hustota je nižšia než vypočítaná). Iba v dvoch prípadoch sú výsledky zhodné: $(NH_4)_2SiF_6$ a K_2SiF_6 a v dvoch prípadoch pozorovaná hustota o málo prevyšuje počítanú hodnotu: K_2TiF_6 a $(NH_4)_2GeF_6$.

b) Medzi pozorovanými F_o a počítanými F_c hodnotami štruktúrnych faktorov sa vyskytujú pri niektorých trojrozmerných difrakčných záznamoch značné rozdiely. Pri kubickej forme $(NH_4)_2GeF_6$, vypresnenej pomocou trojrozmerných údajov, získaných elektrónovou difrakciou B. K. Vainštejn

Tabuľka 3

Hodnoty ($D_m - D_x$) g cm⁻³

| | (NH ₄) ₂ | K ₂ | Rb ₂ | Cs ₂ |
|------------------|---------------------------------|------------------|-----------------|----------------------|
| SiF ₆ | -0,02 (C) | 0 (C); -0,27 (H) | -0,10 (C) | -0,49 (C) |
| TiF ₆ | | +0,06 (T) | | |
| VF ₆ | | | -0,25 (H) | -0,29 (T) |
| CrF ₆ | | -0,18 (C) | | -0,22 (C) |
| MnF ₆ | | -0,17 (H) | -0,03 (C) | |
| CoF ₆ | | | | -0,12 (C) |
| NiF ₆ | | -0,08 (C) | -0,06 (C) | -0,03 (C) |
| GeF ₆ | +0,04 (T) | -0,11 (T) | | -0,51 (C); -0,20 (C) |
| PtF ₆ | | -1,50 (T) | | |

a R. N. Kurdiumovou [3], sú hodnoty F_o a F_c pri reflexiách 222, 622 a 333:

| hkl | F_o | F_c |
|-------|-------|-------|
| 222 | 302 | -189 |
| 622 | 103 | -49 |
| 333 | 110 | -78 |

Vzťah pre štruktúrny faktor týchto reflexií má tvar

$$F(hkl) = 4f_{Ge} + 8f_N \cos(2\pi \frac{k}{4}) \cos(2\pi \frac{l}{4}) \cos(2\pi \frac{h}{4}) + 8f_F (\cos 2\pi hx_F + \cos 2\pi ky_F + \cos 2\pi lz_F). \quad (1)$$

Príspevok fluóru a dusíka k uvedeným reflexiám je negatívny. Zhody medzi pozorovanými a počítanými hodnotami štruktúrnych faktorov je preto možné dosiahnuť iba znížením pozitívneho príspevku germánia.

c) Pri väčšine komplexných fluoridov sa zistila menšia medziatómová vzdialenosť M—F, než by vyplývalo zo súčtu iónových polomerov $r_{M^{4+}} + r_{F^-}$ pre oktaedrickú koordináciu [4]. Pozorované hodnoty $(M—F)_{exp}$ sú o 0,1—0,2 Å kratšie než predpokladaná suma iónových polomerov. Výsledky sú zhrnuté v tab. 4. V prvom riadku je uvedená predpokladaná medziatómová vzdialenosť iónovej väzby, v druhom riadku je uvedená suma kovalentných polomerov a v poslednom riadku sú experimentálne určené hodnoty $(M—F)_{exp}$.

Prípady (a) a (b) svedčia o prítomnosti vakancií alebo o izomorfnnej substitúcii ľahšieho prvku za prvok ťažší. Prípád (c) túto predstavu nevylučuje. Vzhľadom na veľkú reaktivitu zlúčenín fluóru s SiO₂ je prítomnosť kremíka

Tabuľka 4
 Experimentálne a počítané hodnoty vzdialeností M—F (Å)

| | Si—F | Ti—F | V—F | Cr—F | Mn—F | Co—F | Ni—F | Ge—F | Zr—F | Rh—F | Pd—F | Sr—F | Re—F | Os—F | Or—F | Pt—F | Pb—F |
|--------------------------------|-----------|--------------|------|-----------|----------|------|----------------|----------|------|------|----------------|------|------|------|------|-----------|------|
| $d_{\text{M—F}}^{\text{exp}}$ | 1,78 | 2,04 | 1,96 | 1,92 | 1,90 | | | 1,89 | 2,16 | | | 2,07 | | 2,03 | 2,02 | | |
| $d_{\text{M—F}}^{\text{calc}}$ | 1,81 | 2,00 | | | | | 1,85 | 1,86 | 2,12 | | 1,95 | 2,04 | | | | 1,95 | 2,14 |
| $d_{\text{M—F}}^{\text{ref}}$ | 1,677 [7] | 1,91 [33, 4] | | 1,72 [10] | 1,74 [1] | | 1,71—1,76 [10] | 1,72 [3] | | | 1,80—1,89 [24] | | | | | 1,91 [28] | |

v zlúčeninách A_2MF_6 vylúčená iba pri práci s veľmi čistými chemikáliami a pri prísnej kontrole syntézy, ktorá zaručuje dokonalú izoláciu systému od styku s materiálmi, obsahujúcimi kremík. Možno sa preto domnievať, že celý rad odchýlok od predpokladaných hodnôt D_x, F_c alebo M—F je spôsobený izomorfnou substitúciou Si za M. Vypresnenie štruktúrnych parametrov $(NH_4)_2SiF_6$ ukázalo sa preto účelným z hľadiska posúdenia možnosti izomorfnej substitúcie.

Trojrozmerné röntgenografické údaje neboli doteraz použité na vypresnenie štruktúry $(NH_4)_2SiF_6$. R. M. Bozorth [5] určil r. 1922 štruktúrny model $(NH_4)_2SiF_6$ metódou skúšok a chýb z Laueho diagramu a potvrdil izomorfiu s $(NH_4)_2PtCl_6$. J. A. A. Ketelaar [6] r. 1935 došiel pri interpretácii práškoveho diagramu k rovnakým záverom. Najúplnejšie údaje o štruktúre $(NH_4)_2SiF_6$ získali B. K. Vainštejn a M. M. Stasova r. 1956 [7], keď interpretovali trojrozmerné údaje, získané elektrónovou difrakciou.

Experimentálna časť

Kryštály $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ kubo-oktaedrického tvaru sa získali pozvoľným odparením vodného roztoku $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, obsahujúceho nadbytok kyseliny fluorovodíkovej. Pomocou precesných a Weissenbergových snímok bola potvrdená kubická symetria kryštálov s parametrom $a = 8,382 \pm 0,004 \text{ \AA}$ v dobrom súhlase s výsledkami získanými predchádzajúcimi autormi [5–7] (tab. 5). Hustota kryštálu bola určená flotačnou metódou, pričom na meranie sa použil ten istý kryštál, z ktorého sa získali trojrozmerné röntgenografické údaje.

Tabuľka 5

Kryštalografické údaje o $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

| a_0 (Å) | Z | $D_m \text{ g cm}^{-3}$ | $D_x \text{ g cm}^{-3}$ | Priestorová grupa | | Literatúra |
|-------------------|-----|-------------------------|-------------------------|--|-------------------|------------------|
| 8,37 | 4 | 2,01 | 2,01 | $Fm\bar{3}m, F\bar{4}3m$ | 0,200–0,208 | [5] |
| $8,337 \pm 0,007$ | 4 | 1,998 | 2,028 | | 0,205 | [6] |
| $8,35 \pm 0,03$ | 4 | | | $Fm\bar{3}m$ | 0,2005 | [7] |
| $8,382 \pm 0,004$ | 4 | 2,008 | 2,009 | $Fm\bar{3}m, Fm\bar{3}, F432$ $F\bar{4}3m, F23$ | $0,200 \pm 0,001$ | vlastné výsledky |

Intenzity reflexií sa zmerali fotografickou technikou, opísanou v [8], s použitím integračného Weissenbergovho goniometra „Nonius Delft“ a žiarenia $\text{CuK}\alpha$.

Systematické vynechávanie reflexií potvrdilo F -centrovanú mriežku. Polohy atómov Si, N a F sa určili z trojrozmernej Pattersonovej syntézy. Polohy atómov vodíka sa neuvažovali. Zistila sa úplná analógia so štruktúrou K_2PtCl_6 . Ako priestorové grupy, ktorými možno opísať rozmiestenie atómov Si, N a F, prichádzali do úvahy $Fm\bar{3}m$, $Fm\bar{3}$, resp. $F432$, v ktorých atómy Si obsadzujú špeciálne polohy (a), atómy N polohy (c) a atómy F polohy (e), alebo grupy $F\bar{4}3m$ a $F23$, v ktorých atómy Si obsadzujú špeciálne polohy (a), atómy N polohy (c) a (d) a atómy F polohy (f).

Vo všetkých prípadoch sú atómy Si fixované v polohe:

Si: $(000; 0,1/2,1/2; 1/2,0,1/2; 1/2,1/2,0)$.

Polohy N sú v uvedených priestorových grupách fixované súradnicami:

N: $(1/4,1/4,1/4; 1/4,3/4,3/4; 3/4,1/4,3/4; 3/4,3/4,1/4)$

$(3/4,3/4,3/4; 3/4,1/4,1/4; 1/4,3/4,1/4; 1/4,1/4,3/4)$.

Atómy F majú jedinou premennú súradnicu, ďalšie dve sú fixované symetriou priestorovej grupy:

F: $(x00; 0x0; 00x; \bar{x}00; 0\bar{x}0; 00\bar{x}) (000; 0,1/2,1/2; 1/2,0,1/2; 1/2,1/2,0) +$

Približná hodnota súradnice x_F sa zistila z trojrozmernej Pattersonovej syntézy. Na jej vypresnenie spolu s individuálnymi teplotnými faktormi pre Si, N a F sa použil program pre najmenšie štvorce s blokovo-diagonálnym priblížením [9]. Výpočet bol po 10 cykloch ukončený s faktorom spoľahlivosti $R = \Sigma | [F_o] - [F_c] | / \Sigma [F_o] = 0,110$.

Výsledná hodnota polohového parametra x_F bola $0,200 \pm 0,001$. Pre individuálne izotropné teplotné faktory sa zistili hodnoty: $B_{Si} = 0,92$, $B_N = 0,50$ a $B_F = 1,18$ (\AA^{-2}). Tieto výsledky sú vo veľmi dobrej zhode s elektronografickou štruktúrnou analýzou, pomocou ktorej bola určená hodnota $x_F = 0,2005$ a hodnota všeobecného teplotného faktora $B = 1,0$ (\AA^{-2}) [7]. Hodnoty pozorovaných a počítaných štruktúrnych faktorov sú uvedené v tab. 6.

Tabuľka 6

Pozorované F_o a počítané F_c štruktúrne faktory

| hkl | F_o | F_c | hkl | F_o | F_c | hkl | F_o | F_c |
|--------|-------|-------|--------|-------|--------|-------|-------|-------|
| 200 | 73,0 | 87,5 | 711 | 21,5 | 23,8 | 622 | 8,6 | 5,6 |
| 400 | 146,9 | 183,7 | 911 | 36,7 | 34,1 | 862 | 13,5 | 12,7 |
| 600 | 76,1 | 81,5 | 331 | 27,9 | -15,3 | 333 | 59,5 | -49,4 |
| 800 | 58,2 | 61,0 | 531 | 53,5 | 49,0 | 533 | 17,3 | 14,9 |
| 10.0.0 | 44,6 | 43,0 | 731 | — | -3,9 | 733 | 22,5 | -19,5 |
| 220 | 63,6 | 52,1 | 931 | 19,8 | 16,5 | 933 | 10,2 | 1,6 |
| 420 | 33,9 | 34,5 | 551 | 84,4 | 80,1 | 553 | 53,0 | 49,5 |
| 620 | 62,0 | 64,5 | 751 | 30,1 | 30,0 | 753 | 13,2 | 11,3 |
| 820 | 7,8 | -1,3 | 951 | 32,4 | 55,2 | 953 | 14,1 | 21,0 |
| 10.2.0 | 42,7 | 42,2 | 771 | 10,9 | 1,6 | 773 | 11,1 | -11,3 |
| 440 | 117,7 | 108,8 | 222 | 131,4 | -117,7 | 444 | 76,3 | 68,1 |
| 640 | 50,5 | 47,3 | 422 | 19,1 | 12,2 | 644 | 28,9 | 26,0 |
| 840 | 40,3 | 41,3 | 622 | 25,0 | -20,9 | 844 | 27,1 | 27,4 |
| 660 | 64,8 | 63,3 | 822 | — | -11,2 | 664 | 45,9 | 44,4 |
| 860 | 11,1 | 12,4 | 10.2.2 | 5,3 | — 1,5 | 555 | 69,4 | 70,4 |
| 111 | 87,1 | 119,4 | 422 | 15,1 | 7,7 | 755 | 28,6 | 32,5 |
| 311 | 32,7 | 36,5 | 642 | 41,4 | 38,3 | 666 | 15,8 | 16,0 |
| 511 | 100,4 | 95,5 | 842 | 10,5 | - 11,2 | | | |

Opis štruktúry $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

Hexafluorokremičitan amónny kryštalizuje v štruktúrnom type K_2PtCl_6 . Atómy Si sú oktaedricky obklopené šiestimi atómami F vo vzdialenosti Si—F 1,676 Å. Katióny NH_4^+ sú obklopené dvanástimi aniónmi F^- s medziatómovou vzdialenosťou N—F 3,00 Å. Tvar koordinačného polyédra je kubooktaéder. Model štruktúry je znázornený na obr. 1.

Vzrast iónových polomerov pri zmene koordinácie zo 6 na 12 (kubooktaedrické obklopenie) udáva vzťah [4]:

$$\frac{r_p}{r_6} = \frac{1}{6} p^{u-1} \quad (2)$$

kde r_p a r_6 sú iónové polomery pre koordinačné čísla p a 6 a u je konštanta. Vzťah (2) sa odvodil z najjednoduchšieho tvaru Bornovej rovnice pre potenciálnu energiu dvoch iónov, pričom boli zohľadnené iba príťažlivé a odpudivé

sily elektrostatickej povahy. Pri výpočte konštanty u dosiahla sa najlepšia zhoda medzi pozorovanými a počítanými hodnotami $A-F$ pre $u = 12$. Výsledok výpočtu je zhrnutý v tab. 7.

Tabuľka 7
Medziatómové vzdialenosti $A-F$ (Å) pre koordináciu 12

| $A-F$ | Súčet iónových polomerov [Å] | Korigovaný súčet iónových polomerov pre rôzne u | | | | | | | Pozorovaná dĺžka väzby [Å] |
|----------|---------------------------------------|--|-------|-------|-------|--------|--------|--------|----------------------------------|
| | | $u=6$ | $u=7$ | $u=8$ | $u=9$ | $u=10$ | $u=11$ | $u=12$ | |
| NH_4-F | 2,84 | 3,26 | 3,18 | 3,14 | 3,10 | 3,07 | 3,04 | 3,02 | 3,00 [7, 3] |
| $K-F$ | 2,69 | 3,09 | 3,02 | 2,97 | 2,93 | 2,91 | 2,88 | 2,86 | 2,86 [2, 33] |
| $Rb-F$ | 2,84 | 3,26 | 2,19 | 3,14 | 3,10 | 3,07 | 3,04 | 3,02 | 3,01 [10] |
| $Cs-F$ | 3,05 | 3,50 | 3,42 | 3,37 | 3,33 | 3,29 | 3,27 | 3,25 | 3,20 [10] |
| $Tl-F$ | 2,76 | 3,17 | 3,10 | 3,05 | 3,01 | 2,98 | 2,96 | 2,94 | |

Štruktúrna analýza $(NH_4)_2SiF_6$ poukázala na nevyhnutnosť preveriť výsledky pri tých hexafluorokomplexoch A_2MF_6 , kde sa zistená medziatómová vzdialenosť $M-F$ blíži k hodnote 1,68 Å. V takom prípade je podozrenie izomorfnnej substitúcie atómu M atómom kremíka indikované nielen krátkou medziatómovou vzdialenosťou $M-F$, ale aj nižšou zmeranou hustotou D_m v porovnaní s vypočítanou D_x , ako aj vyššími hodnotami pozorovaných štruktúrnych faktorov F_o pri tých reflexiách, kde počítané štruktúrne faktory F_c majú negatívne znamienko a kde zhoda medzi F_o a F_c sa dá dosiahnuť iba znížením pozitívneho príspevku atómu M .

Ďakujem dr. H. C. Freemanovi za priateľskú pomoc a podnetné diskusie. Časť práce bola ukončená v rámci študijného pobytu na Univerzite v Sydney, financovaného z naddácie Alexandra Bodena.

КРИСТАЛЛОХИМИЯ КОМПЛЕКСНЫХ ФТОРИДОВ ОБЩЕГО СОСТАВА A_2MF_6 .
УТОЧНЕНИЕ СТРУКТУРЫ $(NH_4)_2SiF_6$

Ф. Ганиц.

Институт неорганической химии Словацкой академии наук,
Братислава

Соотношение между тригональной (T), гексагональной (H) и кубической (C) модификациями комплексов A_2MF_6 объясняется присутствием параллельных тройных слоев $A-MF_6-A$, которые являются элементарной структурной единицей у всех трех форм.

Плотное расположение атомов у отдельных модификациях достигается смещением этих тройных слоев так, что каждый второй (*T*), или третий (*H*), или четвертый (*C*) тройной слой имеет идентичное положение по отношению к первому тройному слою. Поэтому последовательность тройных слоев у тригональной формы имеет вид *aaa...*, у гексагональной формы *ababab...*, у кубической формы *abcabc...*.

Кубические кристаллы $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ являются изоструктурными с $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$. Структура $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ была уточнена с помощью трехмерных рентгенографических данных полученных методом наименьших квадратов. Было определено межатомное расстояние Si—F в октаэдрах SiF_6 1,676 Å. Ионы NH_4^+ координированы двенадцатью анионами F^- с межатомным расстоянием N—F 3,00 Å.

Preložil M. Fedoroňko

THE CRYSTAL CHEMISTRY OF COMPLEX FLUORIDES OF GENERAL
FORMULA A_2MF_6
THE REFINEMENT OF THE STRUCTURE $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

F. Hanic

Institute of Inorganic Chemistry of the Slovak Academy of Sciences,
Bratislava

The connection between trigonal (*T*), hexagonal (*H*) and cubic (*C*) forms of complexes A_2MF_6 can be explained by presence of parallel layer-triplets $\text{A—MF}_6\text{—A}$ which are basic structural units of all three forms. Close-packed assembly of atoms of the particular form can be achieved by parallel translation of layer-triplets in such way that every second (*T*) or third (*H*) or fourth (*C*) layer-triplet is identical with the first one. The sequence of layer-triplets is *aaa...* in the case of the trigonal form, *ababab...* in the case of the hexagonal form and *abcabc...* in the case of the cubic form.

Cubic crystals $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ are isostructural with $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$. The structure of $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ was refined by least squares from the threedimensional X-ray data. The interatomic distance Si—F in octahedron SiF_6 was found to be 1,676 Å. All NH_4^+ are coordinated by twelve F^- in a distance 3.00 Å.

Preložil F. Hanic

LITERATÚRA

1. Bode H., Wendt W., *Z. anorg. Chem.* **269**, 165 (1935).
2. Hoard J. L., Vincent W. B., *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 2849 (1939).
3. Vainštejn B. K., Kurdiunova R. N., *Soc. Phys. Cryst.* **3**, 27 (1958).
4. Pauling L., *The Nature of the Chemical Bond*. Cornell University Press, Ithaca—New York 1960.
5. Bozorth R. M., *J. Am. Chem. Soc.* **44**, 1066 (1922).
6. Ketelaar J. A. A., *Z. Krist.* **92**, 155 (1935).
7. Vainštejn B. K., Stasova M. M., *Kristallografija* **1**, 311 (1956).
8. Hanic F., *Čs. čas. fys.* **14**, 205 (1964).
9. Daly J. J., Stephens F. S., Wheatley P. J., Nepublikované výsledky, obsiahnuté v záverečnej zpráve Monsanto Research, No. 52.
10. Bode H., Voss E., *Z. anorg. Chem.* **286**, 136 (1956).

11. Gossner E., Kraus O., *Z. Krist.* **88**, 223 (1934).
12. Huss E., Klemm W., *Z. anorg. Chem.* **262**, 25 (1950).
13. Klemm W., Brandt W., Hoppe R., *Z. anorg. Chem.* **308**, 179 (1961).
14. Klemm W., Huss E., *Z. anorg. Chem.* **258**, 221 (1949).
15. Cox B., Sharpe A. G., *J. Chem. Soc.* **1953**, 1783.
16. Kolditz L., Preiss H., *Z. anorg. Chem.* **325**, 245 (1963).
17. Tabet M., *Gazetta* **63**, 679 (1933).
18. Bode H., Brockmann R., *Z. anorg. Chem.* **269**, 173 (1952).
19. Vincent W. B., Hoard J. L., *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 1233 (1942).
20. Wyckoff R. W. G., Muller J. H., *Am. J. Sci.* **13**, 347 (1927).
21. Sharpe A. G., *J. Chem. Soc.* **1953**, 197.
22. Weise E., Klemm W., *Z. anorg. Chem.* **272**, 211 (1953).
23. Klemm W., Krause J., Wahl K., Huss E., Hoppe R., Weise E., Brandt W., *Forschungsber. Wirtsch. Verk-Min. Nordrhein—Westfalen*, No. 160.
24. Hoppe R., Klemm W., *Z. anorg. Chem.* **268**, 364 (1952).
25. Bartlett N., Quail J. W., *J. Chem. Soc.* **1961**, 3728.
26. Peacock R. D., *J. Chem. Soc.* **1956**, 1291.
27. Hepworth M. A., Robinson P. L., Westland G. J., *J. Chem. Soc.* **1958**, 611.
28. Mellor D. P., Stephenson N. C., *Australian J. Sci. Res.* **4**, 406 (1951).
29. Clark H. C., Sadana Y. N., *Can. J. Chem.* **42**, 50 (1964).
30. Bode H., Teufer G., *Z. anorg. Chem.* **283**, 18 (1956).
31. Ibers J. A., Holm C. H., *Acta Cryst.* **10**, 139 (1957).
32. Bode H., Klesper E., *Z. anorg. Chem.* **267**, 97 (1951).
33. Siegel S., *Acta Cryst.* **5**, 683 (1952).

Do redakcie došlo 27. 6. 1966

Adresa autor

Doc. inž. dr. František Hanic, DrSc., Ústav anorganickej chémie SAV, Bratislava, Dúbravská cesta.