

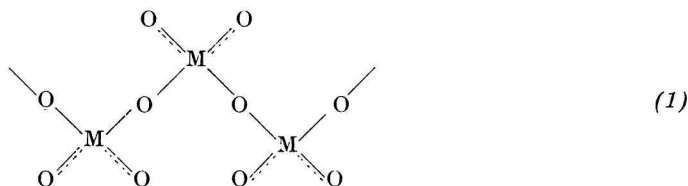
KRYŠTÁLOVÁ ŠTRUKTÚRA METAVANADIČNANU DRASELNÉHO

M. PETRÁŠOVÁ, J. MAĎAR, F. HANIC

Katedra fyziky Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského v Bratislave

Oddelenie anorganickej chémie Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied v Bratislave

Kryštálová štruktúrna analýza metavanadičnanu sodného NaVO_3 [1] a metavanadičnanu amónneho NH_4VO_3 [2] ukázala úzku súvislosť medzi štruktúrami uvedených látok a štruktúrami kremičitanov pyroxénového typu. Pre skupinu týchto látok je charakteristická tetraedrická koordinácia kyslíkov okolo centrálného atómu kremíka, resp. vanádu, pričom však dva z kyslíkov sú spoločné dvom tetraédrom. Vytvárajú sa tak nekonečné reťazce typu



Pri takomto usporiadaní je vzájomný účinok pozitívnych nábojov centrálnych atómov minimálny. Každý iný spôsob reťazenia (napr. spoločnými hranami, resp. plochami tetraédrov) znižuje vzájomnú vzdialenosť centrálnych atómov, pričom rastúci účinok odpudivých síl ich kladného náboja znižuje stálosť štruktúry. Štruktúry takéhoto typu majú preto silikáty veľmi zriedkavo.

Roku 1954 rozriešil C. L. C h r i s t a spolupracovníci kryštálovú štruktúru monohydrátu metavanadičnanu draselného $\text{KVO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [3]. V tejto štruktúre existujú dvojité reťazce, v ktorých sú polyédre kyslíkových atómov, obklopujúcich vanád, navzájom viazané hranami, čo vedie k skráteniu medziatómovej vzdialenosti $\text{V}-\text{V}$ v reťazci. Okrem toho znižuje stabilitu štruktúry pozitívnejší náboj vanádov, ktorý vzniká v dôsledku vyššej koordinácie vanádu atómami kyslíka (každý vanád je koordinovaný piatimi kyslíkmi). Nestálosť štruktúry $\text{KVO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sa prejavuje napr. tým, že pri rozpráškovaní jeho značná časť prechádza na KVO_3 , ktorý je teda stabilnou formou. Našu prácu sme venovali podrobnému štúdiu kryštálovej štruktúry KVO_3 .

Experimentálna časť

Kryštály KVO_3 vznikli voľným prekryštalovaním z $\text{KVO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ktorý sme ponechali v styku s kryštalizačným lúhom ($\text{KVO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ vykryštaloval z roztoku pripraveného rozpúšťaním V_2O_5 v nadbytku KOH a neutralizovaním so zriedenou kyselinou octovou na pH 6,5—7,5).

Bezvodý metavanadičnan draselný tvorí pseudooktaedrické bezfarebné kryštály. C. L. C h r i s t a spolupracovníci [3] zistili, že KVO_3 má ortorombickú symetriu a základná bunka má tieto rozmery:

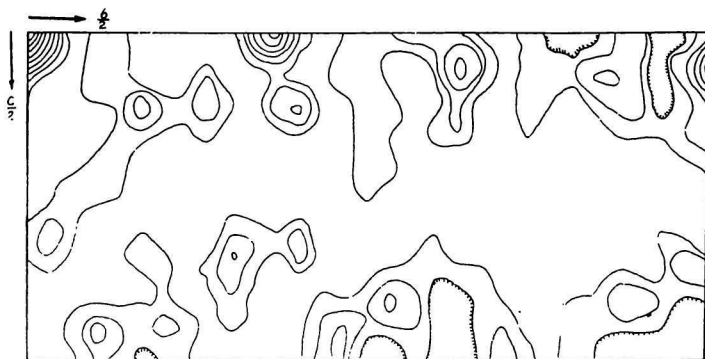
$$a = 5,70 \text{ \AA}; b = 10,82 \text{ \AA}; c = 5,22 \text{ \AA}; \lambda = 1,5418 \text{ \AA}$$

Rozmery základnej bunky sme kontrolovali pomocou rotačných snímok kalibrovaných hliníkom a pomocou precesných snímok. Získali sme údaje zhodné s predošlými. Mriežková konštanta c nám však vyšla oniečo menšia:

$$a = 5,70 \pm 0,1 \text{ \AA}; b = 10,83 \pm 0,03 \text{ \AA}; c = 5,19 \pm 0,01 \text{ \AA}; \lambda = 1,5387 \text{ \AA}$$

Priestorovú grupu symetrie sme určili zo systematického vynechávania reflexií na snímkach nulovej vrstevnice a vyšších vrstevnic zhotovených na Weissenbergovej komôrke pomocou ekviinklinačnej metódy (os rotácie [100]), ako aj z precesných snímok projekcií ($h0l$) a ($hk0$). Použili sme žiarenie MoK a CuK . Zistili sme, že z reflexií typu $hk0$ sú prítomné len tie, pre ktoré je splnená podmienka $k = 2n$, t. j. rovina (001) musí byť sklznou rovinou symetrie b . Pri reflexiách typu ($h0l$) sú prítomné len reflexie s párnym h , t. j. rovina (010) je sklznou rovinou symetrie a . Pri reflexiách typu $0kl$ sme nezistili nijaké špeciálne vynechávanie. Rovina (100) môže byť preto nanajvyš rovinou symetrie. Zo špeciálneho vynechávania reflexií vyplynuli pre štruktúru KVO_3 ako možné priestorové grupy Pab , resp. $Pmab$.

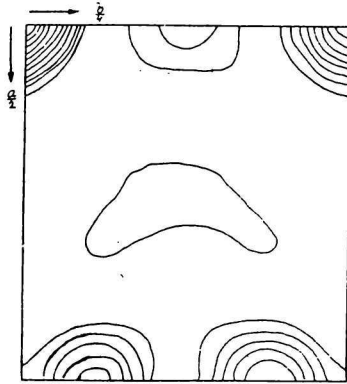
Intenzity reflexií sme určili vizuálne metódou opísanou v práci [2]. Korekciu na absorpciu sme vykonali len pre reflexie $0kl$, pretože pri reflexiách $hk0$ rozmery kryštálu dovoľovali zanedbať absorpciu. Po korekcii intenzít na Lorenzov a polarizačný faktor urobili sme prepočet z relatívnej stupnice na absolútnu a súčasne sme korigovali intenzity na teplotný faktor pomocou W i l s o n o v e j metódy [4]. Zo získaných hodnôt sme vypočítali Pattersonove funkcie $P(v, w)$, znázornené na obr. 1 a 2. Teraz sme už mali



Obr. 1. Projekcia Pattersonovej funkcie do roviny (100). Vrstevnice sú zakreslené v ľubovoľnej stupnici.

dostatočný počet údajov, aby sme mohli pristúpiť k určeniu polôh atómov a rozhodnúť o tom, či KVO_3 nie je izoštruktúrny s niektorou už známou štruktúrou polyvanadičnanu pyroxénového typu. Priame porovnanie bolo možné vykonať predovšetkým so štruktúrou NH_4VO_3 , ktorá je ortorombická. Mriežkové konštanty základnej bunky KVO_3 a NH_4VO_3 sú uvedené v tab. 1.

Celkový charakter Pattersonových funkcií ukázal, že polohy maxim zodpovedajúce medziatómovým vektorom sa podstatne nezmenili. Zmenila sa však relatívna výška



Obr. 2. Projekcia Pattersonovej funkcie do roviny (001). Vrstevnice sú zakreslené v ľubovoľnej stupnici.

Tabuľka 1

Základné bunky NH_4VO_3 a KVO_3 ($\lambda_{\text{Cu}} = 1,5387 \text{ \AA}$)

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Priestorová grupa symetrie	N
NH_4VO_3	5,85	11,82	4,92	$Pmab$	4
KVO_3	5,70	10,83	5,19	$Pmab$ alebo Pab	4

niektorých maxim. čo možno vysvetliť izomorfným zastúpením iónu NH_4^+ iónom K^+ o dvojnásobnej rozptylovej mohutnosti. Vektorovú analýzu Pattersonových funkcií $P(u, v)$ a $P(v, w)$ za účelom určenia priestorových súradníc atómov bolo preto možné vykonať za predpokladu, že KVO_3 a NH_4VO_3 sú izoštruktúrne. Priestorové súradnice,

Tabuľka 2

Priestorové súradnice atómov v základnej bunke KVO_3 [určené z Pattersonovej syntézy $P(v, w)$] a NH_4VO_3

	KVO_3			NH_4VO_3		
	x	y	z	x	y	z
V	0,250	0,160	0,473	0,250	0,174	0,465
$\text{K}(\text{NH}_4)$	0,750	0,107	0,937	0,750	0,088	0,936
O _I	0	0,250	0,587	0	0,250	0,578
O _{II}	0,250	0,144	0,158	0,250	0,128	0,171
O _{III}	0,250	0,027	0,617	0,250	0,045	0,585

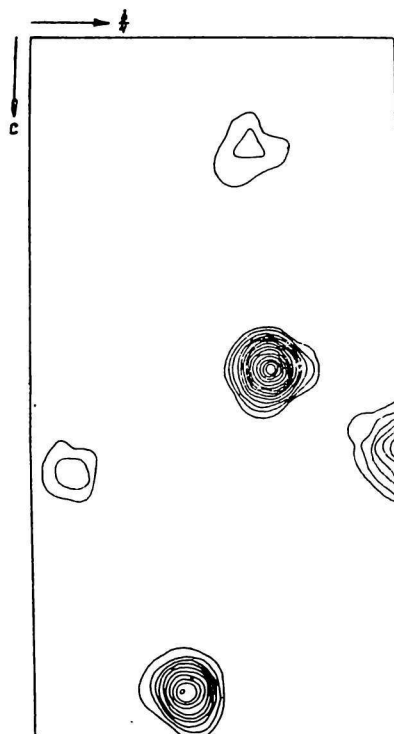
ktoré sme týmto spôsobom určili, uvádzame v tab. 2. Pre porovnanie sme uviedli aj priestorové súradnice atómov v základnej bunke NH_4VO_3 .

Priestorové súradnice uvedené v tab. 2 sme použili na určenie znamienok koeficientov Fourierovho rozvoja $\rho(x, y)$ a $\rho(y, z)$. Už druhá Fourierova analýza $\rho(y, z)$ dala polohy atómov, ktoré nevedli k zmene znamienka ani jedného koeficienta Fourierovho rozvoja. Tieto polohy atómov sme ešte spresnili metódou ($F_0 - F_C$) a metódou najmenších štvorcov. Rozvoj elektrónovej hustoty $\rho(y, z)$ sme počítali so 156 koeficientami a $\rho(x, y)$ s 33 koeficientami (obr. 3 a 4). Konečné polohy atómov zachycuje tab. 3.

Tabuľka 3

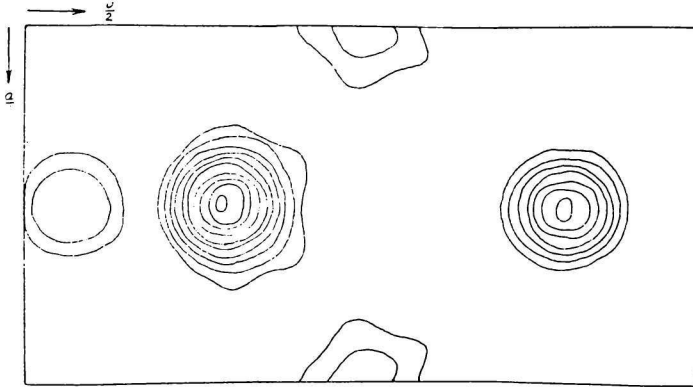
Konečné súradnice atómov v základnej bunke KVO_3

	x	y	z
V	0,250	0,163	0,476
K	0,750	0,105	0,935
O _I	0	0,250	0,589
O _{II}	0,250	0,151	0,152
O _{III}	0,250	0,027	0,626



Obr. 3. Projekcia elektrónovej hustoty do roviny (100). Vrstevnice sú zakreslené v ľubovoľnej stupnici.

Zhoda pozorovaných a vypočítaných štruktúrnych faktorov je uvedená v tab. 4. Faktor $R = \sum |(F_o) - (F_c)| / \sum (F_o)$ sa pre zónu reflexií $0kl$ rovná 0,18 (0,15 bez nulových reflexií), pre zónu hkl sa R rovná 0,20 (0,14 bez nulových reflexií).



Obr. 4. Projekcia elektrónovej hustoty do roviny (001). Vrstevnice sú zakreslené v ľubovoľnej stupnici.

Opis štruktúry

Metavanadičnan draselný KVO_3 je izoštruktúrny s NH_4VO_3 . Refazce tetraédrov VO_4 idú v smere osi a . Medziatómové vzdialenosti $V-O$ v tetraédri VO_4 sú 1,66 Å a 1,68 Å pri kyslíkoch, ktoré sa nezúčastňujú väzby v refazcoch, a 1,80 Å pri väzbových kyslíkoch. Tieto medziatómové vzdialenosti sú porovnateľné s hodnotami pri NH_4VO_3 : 1,64 Å, 1,66 Å a 1,80 Å. Atómy vanádu v susedných tetraédroch VO_4 sú vzdialené o 3,42 Å (3,43 Å pri NH_4VO_3 a 3,14 Å pri $KVO_3 \cdot H_2O$). Katión K je koordinovaný šiestimi kyslíkmi vo vzdialenostiach: 2,69 Å, 2,78 Å, 2,78 Å, 2,81 Å, 3,11 Å a 3,37 Å. Medziatómové vzdialenosti v štruktúre KVO_3 a NH_4VO_3 prehľadne znázorňuje tab. 5.

Tabuľka 4

Pozorované F_o a vypočítané F_c hodnoty štruktúrnych faktorov

hkl	F_o	F_c	hkl	F_o	F_c	hkl	F_o	F_c
020	30,4	-32,5	001	51,2	-52,5	0.11.1	19,3	-21,6
040	59,2	-74,2	011	—	-4,6	0.12.1	40,0	-39,0
060	32,2	+30,7	021	50,5	+48,8	0.13.1	14,7	-12,2
080	26,4	+22,4	031	7,5	-9,4	0.14.1	8,3	-7,3
0.10.0	20,0	-17,7	041	45,8	-35,5	0.15.1	7,7	+11,6
0.12.0	41,0	+41,4	051	39,6	-38,8	0.16.1	16,1	+8,2
0.14.0	31,3	-39,0	061	61,7	-66,2			
0.16.0	38,4	-37,8	071	23,9	+23,2	002	84,6	+105,1
0.18.0	28,5	+28,0	081	20,2	+23,7	012	—	+0,4
0.20.0	14,7	+21,1	091	—	-0,4	022	25,3	-26,8
0.22.0	40,1	-37,2	0.10.1	56,7	+59,8	032	37,2	-35,7

Pokračovanie tab. 4

<i>hkl</i>	F_o	F_c	<i>hkl</i>	F_o	F_c	<i>hkl</i>	F_o	F_c
042	43,9	-54,7	0.11.4	—	-6,3	027	—	-9,1
052	32,2	+30,3	0.12.4	17,0	+16,6	037	—	-9,2
062	25,4	+18,5	0.13.4	17,3	-25,3	047	23,6	+27,9
072	18,4	+19,7	0.14.4	—	-0,5	057	19,9	-17,8
082	6,3	+2,6	0.15.4	—	-3,1	067	—	-0,6
092	33,7	+29,3	0.16.4	10,2	-10,8	077	26,4	+29,8
0.10.2	10,1	-6,3	0.17.4	37,0	+41,2	087	—	-2,5
0.11.2	8,5	-25,4	0.18.4	27,9	+27,9	097	14,6	+18,0
0.12.2	32,6	+33,6						
0.13.2	12,4	-12,2	005	23,9	-27,0	008	6,3	-8,5
0.14.2	22,4	-28,4	015	—	-2,4	018	25,2	-23,6
0.15.2	—	+8,7	025	8,6	+8,1	028	—	-3,8
0.16.2	26,4	-23,9	035	18,3	-21,1	038	—	+5,4
0.17.2	28,2	+28,5	045	38,6	+42,0	048	—	+16,2
0.18.2	30,5	+29,9	055	13,3	-10,3	058	15,8	+11,6
			065	19,3	-23,8	068	21,7	+30,8
003	44,7	-30,4	075	47,5	+50,8	078	14,4	-10,1
013	22,5	-18,5	085	13,6	+10,8			
023	38,2	+40,0	095	8,3	+10,7	009	27,3	-35,8
033	24,0	-23,1	0.10.5	7,5	-0,1	019	29,6	+31,2
043	37,0	+37,8	0.11.5	30,0	+28,1	029	—	-3,3
053	40,6	-36,2	0.12.5	21,6	-16,1	039	—	+2,4
063	57,0	-56,4	0.13.5	—	-0,7	049	13,8	+19,6
073	50,7	+51,0	0.14.5	—	+4,1	059	23,8	-24,6
083	18,0	+19,4	0.15.5	12,9	+14,0			
093	—	-0,5	0.16.5	25,1	+18,8			
0.10.3	40,8	+40,0	0.17.5	—	+4,8			
0.11.3	33,9	-37,1	0.18.5	27,3	-29,0			
0.12.3	34,7	-31,9						
0.13.3	20,2	-18,6	006	6,6	+1,8			
0.14.3	14,8	-12,5	016	38,4	-42,9			
0.15.3	14,3	+19,9	026	13,9	-9,0			
0.16.3	24,2	+16,6	036	17,7	-23,7			
0.17.3	—	+1,9	046	15,0	-9,5			
0.18.3	15,8	-17,2	056	26,0	+20,6			
			066	40,3	+44,2			
004	16,6	+11,1	076	6,8	-6,2			
014	45,3	-42,0	086	15,1	-20,6			
024	19,4	-15,6	096	12,6	-8,4			
034	47,1	-44,9	0.10.6	28,2	-28,0			
044	32,3	-34,4	0.11.6	8,4	+4,8			
054	48,9	+41,3	0.12.6	12,7	+13,1			
064	34,6	+29,1	0.13.6	23,4	-33,1			
074	6,7	+4,2	0.14.6	17,2	+21,5			
084	16,1	-18,6						
094	6,9	+7,6	007	26,2	-36,1			
0.10.4	18,3	-10,1	017	26,3	+23,2			

Diskusia

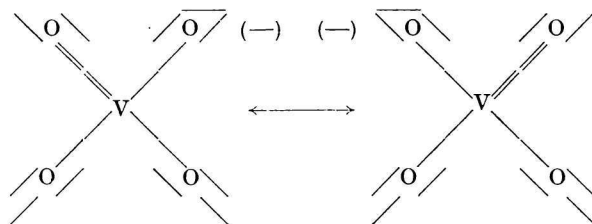
Väzby medzi vanádom a kyslíkmi, ktoré ho tetraedricky obklopujú, sú kovalentnej povahy. Väzbové kyslíky sú viazané jednoduchou väzbou, kým zostávajúce dva kyslíky sú viazané násobnou väzbou k vanádu. Násobnosť väzby N

Tabuľka 5

Porovnanie medziatómových vzdialeností a uhlov pri KVO_3 , NH_4VO_3 a $KVO_3 \cdot H_2O$

	KVO_3 (Å)	NH_4VO_3 (Å)	$KVO_3 \cdot H_2O$ (Å)
V—O _I	1,80 [2]	1,80 [2]	1,93 [2]; 1,99
V—O _{II}	1,68	1,66	1,67
V—O _{III}	1,66	1,64	1,63
NH ₄ (K)—O _I	2,78 [2]	2,98 [2]	2,79 (K—H ₂ O)
NH ₄ (K)—O _{II}	2,81; 3,11	3,08; 3,22	3,10 [2]
NH ₄ (K)—O _{III}	2,69; 3,24; 3,37	2,83 2,99; 3,42	2,98 [2]; 2,79 [2]
O _I —O _{II}	2,88	2,81;	2,75
O _I —O _{III}	2,81	2,83	2,73
O _{II} —O _{III}	2,80	2,70	2,64
O _I —O _I	2,85	2,92	2,34 [2]
V—V	3,42	3,43	3,14
O _I —V—O _{II}	112	109	124
O _I —V—O _{III}	109	111	128
O _{II} —V—O _{III}	114	110	106
O _I —V—O _I	105	108	147

pri vzdialenostiach V—O 1,67 Å sa podľa [5] rovná 1,5 Å a štruktúru refazca možno opísať mezomérnymi vzorcami:



Pri $KVO_3 \cdot H_2O$ je vanád koordinovaný piatimi kyslíkmi. Dá sa predpokladať, že pri tejto štruktúre iba dva atómy kyslíka O_I a O_{II} sú viazané k vanádu väzbou kovalentnej povahy, kým zostávajúce tri kyslíky sú viazané k vanádu silne polarizovanými iónovými väzbami. Svedčia o tom i medziatómové vzdialenosti V—O, ktoré sú podstatne dlhšie v porovnaní s kovalentne viazanými kyslíkmi (1,93—1,99 Å), ako aj značné odchýlky uhlov medzi väzbami O—V—O od ideálneho tetraedrického uhla. Pozitívne náboje vanádu pôsobia potom na seba v kratšej vzdialenosti (3,14 Å) než pri KVO_3 , čo znižuje stálosť štruktúry $KVO_3 \cdot H_2O$.

Súhrn

Bola rozriešená kryštálová štruktúra KVO_3 zo snímkov získaných na Weissenbergovej a precesej komôrke. Rozmery ortorombickej elementárnej bunky, určené zo snímkov otáčaného monokryštálu a z precesených snímkov, sú:

$$a = 5,70 \text{ Å}; b = 10,82 \text{ Å}; c = 5,22 \text{ Å}$$

Priestorová grupa je $Pmab$ (D_{2h}^{11}), počet molekúl v elementárnej bunke sa rovná štyrom. Usporiadanie atómov v elementárnej bunke bolo určené interpretáciou Pattersonových funkcií $P(v, w)$, $P(u, v)$ a z projekcie elektrónovej hustoty do rovín (100) a (001).

Zistila sa úplná analógia so štruktúrou NH_4VO_3 . Zistená štruktúra sa porovnávala so štruktúrou NH_4VO_3 a $KVO_3 \cdot H_2O$.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА МЕТАВАНАДАТА КАЛИЯ

М. ПЕТРАШОВА, Я. МАДЯР, Ф. ГАНИЦ

Кафедра физики факультета Естественного Университета им. Коменского
в Братиславе

Отделение неорганической химии Химического института
Словацкой Академии Наук в Братиславе

Выводы

Разрешена кристаллическая структура KVO_3 из снимок приобретенных при помощи Вейсенберговой и прецессионной камеры. Размеры орторомбической элементарной ячейки, приобретенные из снимок вращающегося монокристалла и прецессионных снимков:

$$a = 5,70 \text{ \AA}; b = 10,82 \text{ \AA}; c = 5,22 \text{ \AA}$$

Пространственная группа $Pmab$ (D_{2h}^{11}), число молекул в элементарной ячейке равно четырем. Расположение атомов в элементарной ячейке было определено интерпретацией функций Паттерсона $P(v, w)$, $P(u, v)$ и из проекции электронной плотности в плоскости (100) и (001).

Была найдена полная аналогия с структурой NH_4VO_3 . Определенная структура сравнилась с структурой NH_4VO_3 и $KVO_3 \cdot H_2O$.

Поступило в редакцию 5. 2. 1958 г.

KRISTALLSTRUKTUR DES KALIUMMETAVANADATS

M. PETRÁŠOVÁ, J. MAĎAR, F. HANIC

Lehrstuhl für Physik der Naturwissenschaftlichen Fakultät an der Komenský-Universität
in Bratislava

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

Zusammenfassung

Es wurde die Kristallstruktur von KVO_3 aus Aufnahmen auf der Weissenbergschen und der Präzessionskamera klargestellt. Die Dimensionen der orthorhombischen Elementarzelle, welche aus Aufnahmen nach dem Drehmonokristallverfahren und nach Präzessionsaufnahmen bestimmt wurden, sind folgende:

$$a = 5,70 \text{ \AA}; b = 10,82 \text{ \AA}; c = 5,22 \text{ \AA}$$

Die Raumgruppe ist $Pmab$ (D_{2h}^{11}), die Anzahl der Moleküle in der Elementarzelle ist gleich vier. Die Anordnung der Atome in der Elementarzelle wurde durch Interpretation der Pattersonschen Funktionen $P(v, w)$, $P(u, v)$ und aus der Projektion der Elektronendichte in die Ebenen (100) und (001) bestimmt.

Es wurde eine vollkommene Analogie mit der Kristallstruktur des NH_4VO_3 festgestellt. Diese festgestellte Kristallstruktur wurde mit der Struktur des NH_4VO_3 und $\text{KVO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ verglichen.

In die Redaktion eingelangt den 5. 2 1958

LITERATÚRA

1. S o r u m H., Chem. Zentr. 1, 206 (1944). — 2. S y n e ě e k V., Hanić F., Ās. Āas. fys. 4, 5 (1954). — 3. C h r i s t C. L., C l a r k J. R., E v a n s H. T., Acta Cryst. 7, 801 (1954). — 4. W i l s o n A. J. C., Nature 150, 1951 (1942). — 5. H a n i ć F., Chem. zvesti 10, 268 (1956).

Dořlo do redakcie 5. 2. 1958