

Summary.

Steroid hydrazons and formazyl compounds.

In this work there have been studied formazyl compounds. For this purpose there have been prepared at first formaldehydecholyhydrazon ($C_{25}H_{42}O_4N_2$, 6,63% of N, m. 256—258°C), phenylacetaldehydecholyhydrazon ($C_{32}H_{48}O_4N_2$, 5,57% of N, m. 151—152°C), glyoxal-bis-cholyhydrazon ($C_{50}H_{82}O_8N_4$, 6,60% of N, m. 276°C), n-butylaldehydecholyhydrazon ($C_{28}H_{48}O_4N_2$, 5,93% of N, m. 117°C), benzaldehydecholyhydrazon ($C_{31}H_{46}O_4N_2$, 5,51% of N, m. 151°C) and furfuralcholyhydrazon ($C_{29}H_{44}O_5N_2$, 5,51% of N, m. 143°C), of which have been prepared later the following formazyl-compounds:

N-choly-N'-phenyl-phormazan ($C_{31}H_{46}O_4N_4$, 10,73% of N, m. 47°C),
N-choly-N'-phenyl-C-benzyl-formazan ($C_{38}H_{52}O_4N_4$, 8,56% of N, liq.),

N-choly-N'-phenyl-C-propyl-formazan ($C_{34}H_{52}O_4N_4$, 9,79% of N, liq.)

Bis-(N-choly-N'-phenyl)-formazan ($C_{62}H_{90}O_8N_8$, 10,77% of N, m. 53°C),

N-choly-N'-phenyl-C-phenyl-formazan ($C_{37}H_{50}O_4N_4$, 8,92% of N, m. 111°C),

N-choly-N'-phenyl-C-(2-furyl)-formazan ($C_{35}H_{48}O_5N_4$, 8,98% of N, m. 58°C),

On these compounds there have been demonstrated colour-reactions and at Bis-N-choly-N'-phenyl-formazan and N-choly-N'-phenyl-C-(2-furyl)-formazan logarithmical extinctional curves.

*Institute of Organic Chemistry
of the Masaryk University Brno.*

Kryštalová štruktúra kysličníka telúričitého

BLAHOŠLAV STEHLÍK a LADISLAV BALÁK

V. M. Goldschmidt¹⁾ podľa merania W. Zachariasena pripisuje kysličníku telúričitému kryštalovú štruktúru typu rutilového. Priestorová vzorka, ktorú tvorí štvorboký hranol s rozmermi $a = 4,79 \text{ \AA}$ a $c = 3,77 \text{ \AA}$, obsahuje dve molekuly. Kyslíkové ióny (obr. 3) sú rozložené tak, že každý je trojuholníkově obklopený tromi ionami telúru, ktoré ležia vo vrcholoch a v strede priestorovej vzorky, zatiaľ čo každý ion telúru je osemstenove obklopený šiestimi ionami kyslíka. Pôvod TeO_2 nie je v práci uvedený.

Keď profesor Masarykovej univerzity Antonín Šimek objavil spoločne s H. Kadlcovou²⁾ nový elektrokinetický zjav, totiž pohyb kvapiek TeO_2 roztaveného na rozžeravenom platinovom prúžku, ktorým prechádza jednosmerný elektrický prúd, usiloval sa o vysvetlenie tohto zjavu a zaoberal sa preto štúdiom vlast-

ností TeO_2 . Všimol si, že pomer hrán priestorovej vzorky $c/a = 0,79$ je podstatne väčší ako u iných kryštálov typu rutilového, u ktorých sa hodnoty c/a pohybujú v medziach od 0,57 u MoO_2 do 0,71 u OsO_2 . Vyslovil preto pochybnosť o Goldschmidtovom názore a navrhol preskúmať meranie Zachariasenovo. Súčasne navrhol, aby sa preskúmalo, či umele pripravený kysličník telúricitý je dimorfný, ako sa uvádza v literatúre. Na mokrej ceste pripravený kryštaluje podľa A. Šafaříka³⁾ v štvorcovej sústave v bezfarebných kryštáloch podobných osemstenu. Tavením získané ihlicovité kryštály sú podľa Kleina a Morela⁴⁾ azda kosoštvorcové, podľa K. Vrba⁵⁾ skôr jednoklonné.

A. Šimek sa zúčastnil i na experimentálnej časti tejto práce, ktorej dokončenia sa nedočkal. Zahynul v koncentračnom tábore v Mauthausene 1942. Autori pripisujú túto prácu k jeho pamiatke.

I. Príprava kysličníka telúricitého.

Telúr značky „Tellurium in bacillis Kahlbaum“, ktorého čistota bola prekontrolovaná spektrálne i presným meraním bodu topenia vo vakuu,⁶⁾ bol rozomletý a po malých častiach vnášaný do koncentrovanej kyseliny dusičnej. Odparením sa získal zásaditý dusičnan telúricitý, ktorý pri roztavení v zlatom kelímku v elektrickej peci sa rozložil na kysličník telúricitý. Pri chladnutí taveniny sa vytvorily srasty dlhých ihlicovitých kryštálov. Ich žltozelený nádych svedčí síce o znečistení zlatom, ktoré je však bezvýznamné, lebo sa na presne meranom bode topenia⁷⁾ neprejavuje.

Na mokrej ceste bol TeO_2 pripravený podľa B. Braunera.⁹⁾ Tavením získaný prípravok bol rozomletý a rozpustený v 20% kyseline sírovej. Z roztoku vyrástly asi za pol roka malé kryštalky.

II. Kalibrácia komory.

Pretože fotografický film, ktorý sa priloží k valcovej stene komory, má citlivé vrstvy po oboch stranách a pretože pri vyvolávaní jeho dĺžka sa trochu pozmení, nedá sa polomer komory presne zmerať priamo. Ku kalibrácii bola použitá kuchynská soľ.

V priestorovej mriežke kryštálu sa ohýba Röntgenovo žiarenie na atómoch ležiacich v rovnobežných rovinách, medzi ktorými je vzdialenosť d , a interferuje tak, že formálne nastáva odraz pod uhlom sklonu (doplnkom uhlu dopadu) ϑ , ktorý vyhovuje podmienke W. H. a W. L. Braggov

$$2 d \sin \vartheta = n \lambda, \quad (1)$$

kde n je rad odrazu, t. j. počet vln λ , o ktoré sa lišia dráhy dvoch lúčov odrazených od susedných rovnobežných rovín. Smer roviny sa vyjadruje indexami hkl , keď rovina utína na hranách priestorovej vzorky o rozmeroch a, b, c úseky $a/h, b/k, c/l$. Vzdialenosť dvoch rovnobežných rovín v pravouhlej priestorovej vzorke sa rovná vzdialenosti roviny od počiatku pravouhlých súradníc:

$$d = \frac{1}{\sqrt{(h/a)^2 + (k/b)^2 + (l/c)^2}} \quad (2)$$

Z (1) a (2) vychádza vzťah

$$\sin^2 \vartheta = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2,$$

$$\text{kde} \quad A = \frac{\lambda^2}{4a^2}, \quad B = \frac{\lambda^2}{4b^2}, \quad C = \frac{\lambda^2}{4c^2} \quad (4abc)$$

a kde indexy odrazov hkl sa líšia od indexov odrazových rovín v tom, že sú ich n -tými násobkom. Pre krychľovú sústavu, u ktorej $a=b=c$, zjednoduší sa (3) vo tvar

$$\sin^2 \vartheta = A (h^2 + k^2 + l^2) . \quad (5)$$

U kuchynskej soli sa vyskytujú silné odrazy, ktoré majú všetky tri indexy hkl párne, a slabé odrazy, ktoré majú všetky tri indexy nepárne. Odrazy s indexami miešanými, t. j. složenými z párných i nepárných čísel, sú interferenciou vyhasnuté.

Týčinka z Lindemannovho skla (boritanu litnoberylnatého) s vnútorným polomerom $r = 0,02$ cm bola naplnená práškom kuchynskej soli a umiestená v strede valcovej komory vyloženej fotografickým filmom. Röntgenove lúče z medenej antikatody dopadali na kryštalky $NaCl$ a odrážali sa od nich tak, že tvorili kužeľové plochy súosé s dopadajúcim lúčom. Stopy kužeľových plôch sa zaznamenali na filme ako oblúkové čiary. Na dlhšej osi rozvinutého filmu boli namerané vzdialenosti čiar s . Aby silné čiary zostali ostré, bola snímka exponovaná len toľko, že vynikly iba tieto.

Dĺžka vlny žiarenia $CuK\alpha_1$ je $\lambda = 1,5374 \text{ \AA}$, hrana priestorovej vzorky $NaCl$ je $a = 5,6285 \text{ \AA}$. Dosadzovaním párných čísel za indexy hkl do (5) za použitia (4a) boli vypočítané uhly.

Namerané vzdialenosti čiar s boli korigované vzhľadom na hrúbku tyčinky.

Keď valcová týčinka silne absorbujúcej látky má polomer r , sú vonkajšie okraje čiar (obr. 4a) posunuté od seba o $2r$, zatiaľ čo vnútorné okraje (obr. 4b) o $2r \cdot \cos 2\vartheta$. Korekcia nameranej vzdialenosti s je teda daná aritmetickým priemerom posunutí okrajov:

$$\delta = r (1 + \cos 2\vartheta) .$$

Napr. pre prvú čiaru

$$\delta = 0,02 (1 + \cos 32^\circ) = 0,02 (1 + 0,84) = 0,04 \text{ cm} .$$

Korigovaná vzdialenosť

$$s^* = s - \delta = 3,89 - 0,04 = 3,85 \text{ cm} .$$

Vzdialenosť s^* odpovedá štvornásobku uhlu odrazu ϑ vyjadreného v oblúkovej miere:

$$\frac{s}{R} = \text{arc } 4\vartheta . \quad (6)$$

Keď $\log s$ zmenšíme o $\log \text{arc } 4\vartheta$, dostaneme pre efektívny polomer komory R hodnotu $\log R$. Napr. pre prvú čiaru

$$\begin{aligned} \log 3,85 &= 0,5855 , \\ \log \text{arc } (4 \times 15^\circ 51') &= 0,0439 , \\ \log R &= 0,5416 . \end{aligned}$$

Z toho $R = 3,480$ cm.

Z tab. I. vychádza priemerná hodnota $R = 3,478$ cm.

III. Rozmery priestorovej vzorky.

Kryštál kysličníka telúricitého pripraveného kryštalizáciou z roztoku sa otáčal v strede komory okolo svisle postavenej vedľajšej osi a . Od svislých rovín atomov $0kl$ sa odrážajú Röntgenove lúče vodorovným smerom. Ich stopy nájdeme na rozvinutom filme na priamke zvanej *rovník*. Lúče odrazené od rovín $1kl$ ležia v plo-

TABUĽKA I.
Kalibrácia komory.

Č.	<i>s</i>	100δ	<i>s</i> *	<i>hkl</i>	$\frac{L}{k} + \frac{L}{k}$	φ	<i>R</i>
	<i>cm</i>						<i>cm</i>
1	3,89	4	3,85	200	4	15°51'	3,480
2	5,55	3	5,52	220	8	22°43'	3,480
3	6,89	3	6,86	222	12	28°14'	3,480
4	8,06	3	8,03	400	16	33°07'	3,473
5	9,17	2	9,15	420	20	37°39'	3,481
6	10,22	2	10,20	422	24	42°00'	3,479
7	12,30	2	12,28	440	32	50°35'	3,480
8	13,36	1	13,35	442 } 600 }	36	55°02'	3,475
9	14,50	1	14,49	620	40	59°45'	3,475
10	15,76	1	15,75	622	44	64°58'	3,472
Stred							3,478

che kužela súosého s rotačnou osou kryštalu. Ich stopy nájdeme na *prvých vrstevniciach*, t. j. na rovnobežkách po obidvoch stranách rovníka. Odrazy od rovín *2kl* nájdeme na vzdialenejších *druhých vrstevniciach*.

Vlnenie vychádzajúce zo svislého radu bodov (obr. 5) interferuje tak, že jeho zosilenie nastane pri takom uhle kuželovej plochy μ , pri ktorom sa dráhy lúčov vychádzajúcich zo susedných bodov líšia o násobok λ :

$$a \sin \mu = h \lambda.$$

Keď vrstevnica má od rovníka vzdialenosť p , je

$$\cotg \mu = R/p. \tag{7}$$

Hranu priestorovej vzorky vypočítame teda zo vzťahu

$$a = \frac{h\lambda}{\sin \mu} = h\lambda \sqrt{1 + \cotg^2 \mu} = h\lambda = h\lambda \sqrt{1 + \frac{R^2}{p^2}}. \tag{8}$$

Pre 1. vrstevnicu bolo namerané $p = 1,18 \text{ cm}$. Z toho

$$a = 1,537 \sqrt{1 + \frac{3,478^2}{1,18^2}} = 4,786 \text{ Å}.$$

Z hodnoty $p = 2,91 \text{ cm}$ pre 2. vrstevnicu vychádza

$$a = 2 \times 1,537 \sqrt{1 + \frac{3,478^2}{2,91^2}} = 4,791 \text{ Å}$$

Tieto hodnoty súhlasia s Goldschmidtovou hodnotou $a = 4,79 \text{ Å}$.

Pri otáčaní kryštalu okolo hlavnej osi c vznikla druhá snímka. Tu na rovníku ležia odrazy $hk0$ a na 1., 2., 3. a 4. vrstevnici odrazy hkl , $hk2$, $hk3$ a $hk4$. Zo vzťahu

$$c = \lambda \sqrt{1 + \frac{R^2}{p^2}}, \quad (9)$$

ktorý je analogický rovnici (6), sú v tab. II. vypočítané hodnoty pre dĺžku hrany c . Keď vynecháme výpočet z 1. vrstevnice, kde

TABULKA II.
Rozmery priestorovej vzorky.

os	v.	p	hrana	m
		cm	Å	
a	1	1,18	4,786	0,053
	2	2,91	4,791	0,234
c	1	0,72	(7,59)	0,021
	2	1,54	7,595	0,086
	3	2,66	7,591	0,208
	4	4,80	7,595	0,413

má meranie menšiu presnosť, dostaneme priemernú hodnotu $c = 7,594 \text{ Å}$. Je to približne dvojnásobok hodnoty $c = 3,77 \text{ Å}$, ktorú uvádza Goldschmidt.

Pre hranu a bola nájdená presnejšia hodnota z uhlov odrazu ϑ . U štvorcovej sústavy, kde $a = b$, nadobúda (3) tvaru

$$\sin^2 \vartheta = A (h^2 + k^2) + C^2. \quad (10)$$

Pre odrazy $hk0$, ktoré ležia na rovníku snímky získanej otáčaním kryštalu okolo osi c , zjednodušuje sa (10) na tvar

$$\sin^2 \vartheta = A (h^2 + k^2)$$

Odrazy žiarenia $\text{CuK}\alpha_1$, ktoré vzhľadom na (4a) vyhovujú rovnici

$$\sin^2 \vartheta = \frac{1,537^2}{4 \times 4,79^2} (h^2 + k^2) = 0,02576 (h^2 + k^2).$$

sú zostavené v tab. III.

Štvornásobok uhlu odrazu ϑ , vyjadreného v oblúkovej miere, vypočítame podľa (6), keď vzdialenosť čiar s delíme polomerom komory. Keď napr. $s = 3,20 \text{ cm}$, je

$$\begin{aligned} \log s &= 0,5051 \\ \log R &= 0,5413 \\ \log \text{arc } 4\vartheta &= 0,9638 - 1 \end{aligned}$$

K tomu nájdeme v tabuľkách (9) priamo príslušnú hodnotu $\sin^2 \vartheta = 0,0520$, ktorú by sme ináč počítali takto: Z hodnoty $\text{arc } 4\vartheta = 0,9200$ zostavíme úmeru

$$0,9200 : \pi = 4\vartheta : 180.$$

Odtiaľ $4\vartheta = 52,73^\circ = 52^\circ 44'$. Potom $\sin^2 13^\circ 11' = 0,2281^2 = 0,0520$.

TABUĽKA III.
K výpočtu a

Č.	s <i>cm</i>	10^4 $\sin^2 \vartheta$:	10^5
2	3,20	520	2	2600
4	4,56	1037	4	2592
5	5,10	1284	5	2568
7	6,55	2059	8	2574
9	7,40	2571	10	2571
10	8,58	3344	13	2572
12	9,68	4109	16	2568
14	10,05	4373	17	2572
15	10,40	4622	18	2568
16	11,12	5140	20	2570
19	12,93	6420	25	2568
20	13,30	6675	26	2567
22	14,47	7447	29	2568
24	15,81	8232	32	2573
27	16,80	8739	34	2570
28	18,00	9252	36	2570
			Stred	2570

V poslednom stĺpci tab. III sú vypočítané hodnoty

$$A = \sin^2 \vartheta / (h^2 + k^2).$$

Z priemeru $A = 0,02570$ dostaneme podľa (4a) hodnotu

$$a = \frac{1,537}{2 \sqrt{0,02570}} = 4,796 \text{ \AA}.$$

Na rovníku snímky získanej otáčaním kryštalu okolo osi a ležia odrazy $0kl$. Medzi nimi vyhladáme odrazy $00l$, pre ktoré platí (10) zjednodušená za použitia (4c) na tvar

$$\sin^2 \vartheta = \frac{1,537^2}{4 \times 7,594^2} l^2 = 0,01024 l^2.$$

Nájdeme iba dve čiary, a to s hodnotami $s = 5,81$ a $13,09 \text{ cm}$, z čoho $\sin^2 \vartheta = 0,6543$ a $0,6533$. Zpätný výpočet

$$\begin{aligned} 0,1643 : 16 &= 0,01027, \\ 0,6533 : 64 &= 0,01021 \end{aligned}$$

vedie k priemeru $0,01024$, ktorý potvrdzuje presnosť hodnoty c name-
ranej podľa 7.

Keď priestorová vzorka má rozmery $a = 4,796 \text{ \AA}$ a $c = 7,594 \text{ \AA}$, je jej objem

$$a^2c = 174,6 \text{ \AA}^3.$$

Pre špecifickú hmotu TeO_2 získaného kryštalizáciou bola pykno-
metrickou metódou za použitia m -xylénu nájdená hodnota $6,07$

g/cm^3 . Keď Avogadrovo číslo je $0,6023 \cdot 10^{24}$ a keď TeO_2 má molekulovú váhu 159,6, je objem jednej molekuly

$$\frac{159,6}{6,07 \times 0,6023 \cdot 10^{24}} \text{ cm}^3 = 43,65 \text{ Å}^3.$$

Priestorová vzorka obsahuje teda

$$174,6 : 43,65 = 4,00 \text{ molekuly.}$$

Goldschmidtova o polovicu nižšia vzorka obsahovala iba *dve*.

Ihlica TeO_2 získaného tavením, sa otáčala okolo svojej dĺžky. Získaná snímka (obr.2b) sa shoduje so snímkou prípravku získaného kryštalizáciou (obr. 2a), ktorý sa otáčal okolo osi c . Tým sa vyvracajú názory K. Vrhu, Kleina a Morela. *Umele pripravený kyslíčnik telúricitý nie je dimorfný*. Ihlice získané tavením patria tak isto do sústavy štvorcovej a majú tú istú mriežku ako TeO_2 pripravený mokrou cestou. *Dĺžka ihlice je hlavnou osou kryštalu*.

Pre štvorcový TeO_2 udávajú Březina, Klein a Morel⁴⁾ pomer kryštalografických osí $c/a = 1,1076$. K podobnej hodnote prideme z röntgenospektrometrického merania, keď v priestorovej mriežke vymedzíme priestorovú vzorku tak, že vymeníme vedľajšie osi s medziosami. Ako vidno zo schémy (obr. 6), bude hrana priestorovej vzorky

$$a' = a\sqrt{2}. \quad (11)$$

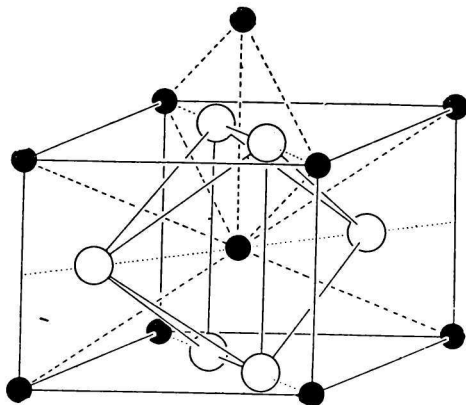
Priestorová vzorka bude potom spodove centrovaná (posunutím o pol uhlopriečky spodovej plochy príde do totožnej polohy).

Pre pomer hrán vychádza hodnota

$$c/a' = 7,594/4,796\sqrt{2} = 1,120.$$

V ďalších úvahách budeme sa pridŕžovať jednoduchšieho prvého vymedzenia priestorovej vzorky.

(Pokračovanie.)



Obr. č. 3.