

ROENTGENOGRAFICKÁ ANALÝSA KRÝSTALOVÉ STRUKTURY TETRA-M-TOLYLČÍNU A TETRA-M-TOLYLOLOVA

J. TEPLÝ, J. MALÝ

Vojenská technická akademie v Brně

G. S. Ždanov a J. G. Ismailzade [1, 2, 3, 4] přezkoumali roentgenostrukturní analysu některých isomorfních sloučenin tpu $\text{Me}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, kde Me jsou prvky hlavní podskupiny čtvrté grupy Mendělejevovy soustavy, kterou vykonali již dříve W. H. George [5] a G. Giacomello [6]. Tuto skupinu sloučenin doplnili analysou *p*-derivátů výše uvedených sloučenin, substituovaných skupinou methylovou, methoxylovou a ethoxylovou. H. T. Sumsion a D. J. McLachlan zkoumali pak ještě strukturu tetrafenylmethanu [7].

Poněvadž Ždanov a Ismailzade zjistili, že zkoumané sloučeniny — s výjimkou $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ — se krystalickou strukturou sobě dosti podobají, rozhodli jsme se prostudovat sloučeniny substituované v poloze meta, totiž tetra-*m*-tolylčín a tetra-*m*-tolylolovo.

Příprava sloučenin

K přípravě obou sloučenin jsme použili *m*-toluidin, jež jsme převedli Sandmeyerovou reakcí na *m*-bromtoluen. Sloučeninu čínu jsme připravili dle Kočeškova [8] z *m*-bromtoluenu přes Grignardovo činidlo, jež jsme rozložili petroléterickým roztokem SnCl_4 . Reakční směs jsme rozložili ledem a z vyloučené sraženiny jsme tetra-*m*-tolylčín vyextrahovali chloroformem.

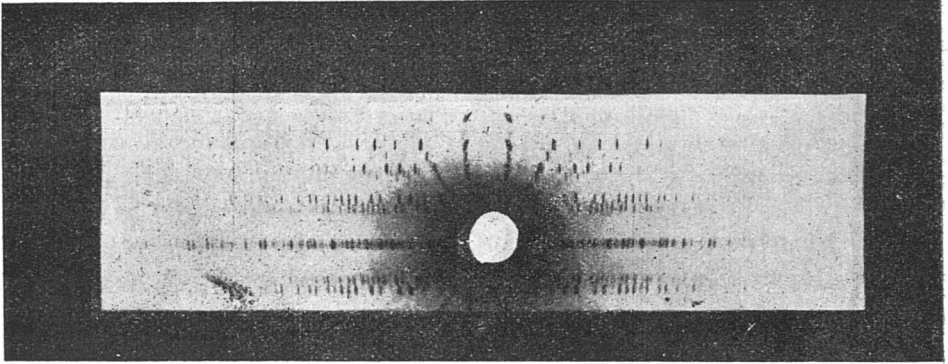
Sloučeninu olova jsme připravili rozkladem stejně připraveného Grignardova činidla chloridem olovnatým suspendovaným v toluenu. Reakční směs jsme zahřívali asi 8 hod., potom oddestilovali veškerý toluen a odparek krátce přehřáli přímým plamenem. Z reakční směsi jsme tetra-*m*-tolylolovo získali stejným způsobem jako tetra-*m*-tolylčín. Obě látky po čtyřnásobném překrytlování z roztoku horkého ethylalkoholu, odbarveného karborafinem, tvořily dlouhé bezbarvé jehlice.

m- $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_4$ měl b. t. 123° až 124° C, *m*- $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_4$ b. t. 120 až 121° C. Kočeškov [8] uvádí hodnotu 128° C pro *m*- $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_4$ a Bailie [9] 122 až 123° C pro *m*- $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_4$.

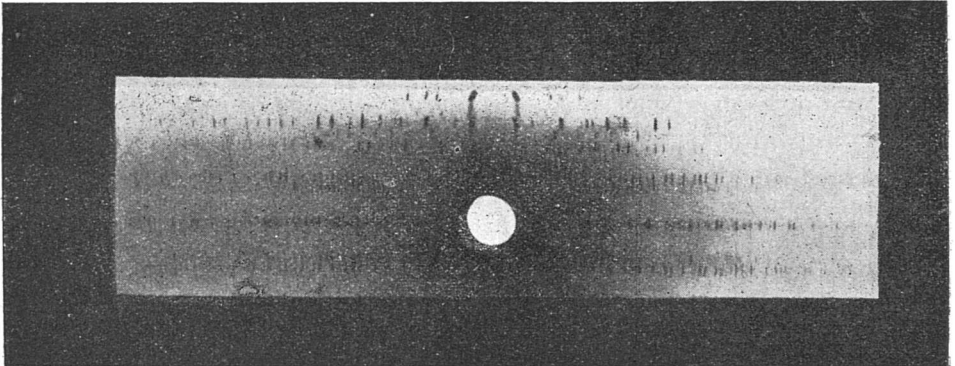
Obě sloučeniny při volné krystalisaci tvoří pravidelné čtyřboké jehlice o tloušťce asi 0,2 mm a délce až 15 mm. Krystaly jsou velmi křehké, dobře rozpustné v chloroformu a v horkém alkoholu.

Rozměry základního hranolu

Obě sloučeniny jsme zkoumali metodou otáčivého krystalu. Osou rotace byla osa jehlice. Poloměr komůrky po opravě na tloušťku filmu byl 31,9 mm. Použili jsme lampy, vysílající nefiltrované záření Fe a Cu.



Obr. 1. Roentgenogram otáčivého krystalu tetra-metolylolova okolo 001.



Obr. 2. Roentgenogram otáčivého krystalu tetra-metolylcínu okolo 001.

Ze vzdálenosti vrstevnic od rovničky jsme určili rozměr základního hranolu ve směru osy otáčení krystalu podle vztahu:

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

kde n je pořadí vrstevnice a p je její vzdálenost od rovničky, λ -vlnová délka užitého záření, R — poloměr komory. Výsledky uvádí tab. 1.

Průměrná hodnota c u $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_4$ je $8,25 \pm 0,02 \text{ \AA}$ a u $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_4$ pak $8,33 \pm 0,03 \text{ \AA}$.

Tabulka 1

n	záření	$m\text{-Sn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_4$		$m\text{-Pb}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_4$	
		p	c	p	c
1	Cu	6,07	8,225	6,00	8,340
1	Cu	—	—	5,4	8,347
1	Fe	7,69	8,247	7,6	8,362
1	Fe	—	—	6,9	8,317
2	Cu	12,8	8,246	—	—
2	Fe	16,9	8,245	16,75	8,332
2	Fe	14,9	8,249	14,85	8,329
3	Cu	21,3	8,305	—	—
3	Cu	—	—	18,5	8,308

V prvním sloupci je uvedeno pořadí vrstevnice n , ve druhém použité záření (buď Fe , nebo Cu), ve třetím vzdálenost vrstevnice p od rovniku a ve čtvrtém pak rozměr c , vypočtené dle rovnice (1) pro $m\text{-Sn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_4$. V pátém a šestém sloupci je uvedeno p a c pro $m\text{-Pb}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_4$.

Při indexování odrazů na rovniku, na 1. i 2. vrstevnici (záření Fea) a 3. vrstevnici (záření Cua) jsme předpokládali, že obě studované sloučeniny krystalují ve čtverečné soustavě. V této soustavě pro úhel odklonu 2ϑ odraženého paprsku ze směru dopadajícího paprsku platí vztah:

$$(2) \quad \sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2) + \frac{\lambda^2}{4c^2} l^2 = A (h^2 + k^2) + C l^2.$$

Zde λ je vlnová délka, a je základna a c je výška základního hranolu, h, k, l jsou pak krystalografické indexy roviny, způsobivší odraz pod úhlem ϑ . Z odrazů jsme zjistili hodnotu A , při známém C , které jsme vypočítali z naměřené hodnoty c podle vztahu:

$$(3) \quad C = \frac{\lambda^2}{4c^2}$$

a dále jsme zjistili indexy h, k, l , patřící jednotlivým odrazům. Hodnota $\sin^2 \vartheta$ u všech odrazů dobře vyhovovala vztahu (2), což potvrdilo správnost předpokladu o tetragonální soustavě. Naměřené hodnoty A a indexy h, k, l pro jednotlivé odrazy ukazuje tab. 2 a 3.

V tab. 2 a 3 je v prvním sloupci uvedeno číslo odrazu a užitě záření, v druhém sloupci je vzdálenost dvou sobě odpovídajících odrazů $2l$ v mm, ve třetím sloupci jsou uvedeny indexy h, k, l a ve čtvrtém odhadnuté intenzity I příslušných odrazů, označené zkratkami $v. s.$ = velmi silná, $stř. s.$ = středně silná, $s.$ = silná, $sl.$ = slabá, $v. sl.$ = velmi slabá, $st.$ = stopa.

Tab. 2. Hodnoty pro tetra-meta-tolylovo

Rovnik			
č.	2 l	h k l	I
1 Fe	14,05	200	v. s.
2 Cu	16,00	220	s.
3 Fe	20,05	220	v. s.
4 Cu	25,55	420	v. s.
5 Fe	31,95	420	v. s.
6 Cu	36,15	620	s.
7 Cu	41,15	640	s.
Fe	41,15	440	s.
8 Cu	46,0	800	v. s.
Fe	46,0	620	v. s.
9 Cu	47,7	820	sl.
10 Fe	52,8	640	v. s.
11 Fe	58,7	800	s.
Cu	58,7	1000 a	s.
		860	s.
12 Cu	59,9	1020	sl.
13 Fe	60,9	820	s.
14 Fe	66,75	840	v. s.
Cu	66,75	880	v. s.
15 Fe	75,45	1000 a	s.
		860	s.
16 Fe	77,15	1020	s.
17 Fe	82,2	1040	sl.
18 Fe	90,3	1060	sl.
19 Fe	95,2	1220	sl.
20 Fe	101,8	1080	sl.

Tab. 3. Hodnoty pro tetra-meta-tolylein

Rovnik			
č.	2 l	h k l	I
1 Cu	11,3	200	v. s.
2 Fe	14,2	200	v. s.
3 Cu	16,1	220	stř. s.
4 Fe	20,1	220	v. s.
5 Cu	22,8	400	stř. s.
6 Cu	25,5	420	v. s.
7 Fe	28,9	400	stř. s.
8 Fe	32,2	420	v. s.
Cu	32,2	440	
9 Cu	34,6	600	sl.
10 Cu	36,3	620	stř. s.
11 Fe	41,3	440	s.
12 Cu	41,6	640	s.
13 Fe	43,6	600	v. sl.
14 Cu	46,1	800	
Fe	46,1	620	s.
15 Cu	47,8	820	stř. s.
16 Cu	49,3	660	sl.
17 Cu	52,1	840	s.
18 Fe	53,1	640	s.
19 Cu	58,9	860 a	
19 Cu	58,9	860 a	
		1000	s.
20 Cu	60,3	1020	s.
21 Fe	61,4	820	s.
22 Fe	67,0	840	s.
23 Cu	69,8	1060	st.
24 Fe	75,9	1000 a	stř. s.
		860	
25 Fe	77,6	1020	sl.
Cu	77,6	1080	
26 Fe	83,0	1040	sl.
27 Fe	87,6	880	sl.
28 Fe	91,0	1060	sl.
29 Fe	94,0	1200	sl.
30 Fe	95,8	1220	sl.

Z hodnot A jsme vypočetli hranu a základního hranolu podle vztahu (4):

$$(4) \quad a = \frac{\lambda}{2\sqrt{A}}$$

Jako střední hodnotu jsme našli:

$$\begin{aligned} \text{pro } m\text{-Sn } (\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_4 & \quad a = 17,23 \pm 0,02 \text{ \AA}, \\ \text{pro } m\text{-Pb } (\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_4 & \quad a = 17,36 \pm 0,02 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Tabulka 2

Tabulka 3

První vrstevnice: záření <i>Fe</i>			
č.	<i>2l</i>	<i>hkl</i>	<i>I</i>
1	6,7	101	v. s.
2	15,9	211	v. s.
3	21,5	301	s.
4	26,0	321	v. s.
5	29,85	411	v. s.
6	36,45	501 a	v. s.
		431	
7	39,15	521	sl.
8	44,65	611	sl.
9	47,0	541	sl.
10	49,6	631	sl.
11	51,8	701	v. sl.
12	54,0	721	sl.
13	58,15	651	v. sl.
14	60,2	811 a	
		741	sl.
15	64,2	831	v. sl.
16	68,0	901	st.
17	69,9	921 a	
		761	sl.
18	71,7	851	v. sl.
19	75,1	941	v. sl.
20	77,2	1011	st.
21	80,4	1031	st.
22	82,1	871	st.
23	83,9	961	st.
24	85,5	1101	st.
25	87,2	1051 a	
		1121	v. sl.

První vrstevnice: záření <i>Fe</i>			
č.	<i>2l</i> v mm	<i>hkl</i>	<i>I</i>
1	6,85	101	v. s.
2	16,1	211	v. s.
3	21,75	301	v. s.
4	26,05	321	v. s.
5	30,00	411	v. s.
6	36,7	501 a	sl.
		431	
7	39,6	521	stř. s.
8	44,8	611	stř. s.
9	47,3	541	stř. s.
10	49,9	631	stř. s.
11	52,1	701	sl.
12	54,4	721	stř. s.
13	58,7	651	stř. s.
14	60,8	811 a	
		741	stř. s.
15	64,6	831	stř. s.
16	68,6	911	st.
17	70,4	761 a	
		921	stř. s.
18	72,4	851	stř. s.
19	75,7	941	stř. s.
20	77,6	1011	sl.
21	81,1	1031	sl.
22	82,8	871	sl.
23	84,5	961	st.
24	88,0	1051 a	
		1121	stř. s.
25	92,9	1141	sl.
26	96,1	1211	sl.

Specifickou hmotu ρ obou sloučenin jsme stanovili pyknometricky ve vodě. Ze srovnání objemu základního hranolu $V = a^2c$ s objemem molekuly v vypočteným podle vztahu:

$$(5) \quad v = \frac{A}{\rho \cdot M},$$

kde M je molekulová váha měřené sloučeniny, ρ její specifická hmotnost a A je Avogadrovo číslo, vyplývá, že základní hranol obsahuje $n = 4$ molekuly, jak ukazuje tab. 5.

Roentgenometrickou hustotu ρ_{roent} , uvedenou v posledním sloupci této tabulky, jsme vypočítali ze vztahu (5), kde jako v jsme užili čtvrtinu objemu základního hranolu.

Tabulka 2

Druhá vrstevnice: záření <i>Fe</i>			
č.	<i>2 l</i>	<i>h k l</i>	<i>I</i>
1	7,25	112	v. s.
2	22,75	312	v. s.
3	31,25	332	s.
4	33,25	422	st.
5	38,2	512	v. s.
6	44,2	532	s.
7	48,2	622	sl. st.
8	54,35	712	v. s.
9	59,1	732	s.
10	67,75	752	v. sl.
11	71,75	912	sl.
12	75,6	932	sl.
13	79,35	772	st.
14	83,15	952	v. sl.
15	90,45	1112	v. sl.
16	94,1	1132	sl.
17	101,3	1152	v. sl. st.
18	108,5	992	sl. st.
19	112,15	1312 a 1172	sl.
20	119,95	1332	st.

Tabulka 2

Druhá vrstevnice: záření <i>Fe</i>			
č.	<i>2 l v mm</i>	<i>h k l</i>	<i>I</i>
1	7,3	112	v. s.
2	13,0	200	sl.
3	22,7	312	v. s.
4	29,3	402	st.
5	31,3	332	stř. s.
6	33,4	422	stř. s.
7	38,4	512	v. s.
8	44,3	532	v. s.
9	48,8	622	sl.
10	54,9	552 a 712	v. s.
11	59,5	732	stř. s.
12	68,0	752	sl.
13	72,2	912	sl.
14	76,1	932	sl.
15	80,0	772	st.
16	84,0	952	sl.
17	91,3	1112	sl.
18	95,0	1132 a 972	sl.
19	102,2	1152	sl.
20	109,5	992	st.
21	113,2	1172 a 1312	sl.
22	117,0	1332	st.

Tabulka 3

Třetí vrstevnice: záření <i>Cu</i>			
č.	<i>2 l v mm</i>	<i>h k l</i>	<i>I</i>
1	7,7	213	v. s.
2	14,6	303	sl.
3	19,0	323	s.
4	22,9	413	s.
5	29,0	503	s.
6	31,4	523	s. vl.
7	36,2	613	sl.
8	38,3	543	sl.
9	40,5	633	sl.
10	42,5	703	sl.
11	44,3	723	v. sl.
12	48,1	653	st.
13	49,9	813 a 743	v. sl.
14	53,2	833	st.
15	56,2	903	st.
16	58,0	923 a 763	st.

Tabulka 3

Třetí vrstevnice: záření <i>Cu</i>			
č.	<i>2 l v mm</i>	<i>h k l</i>	<i>I</i>
1	7,8	213	s.
2	14,3	303	v. sl.
3	19,3	323	s.
4	22,8	413	s.
5	25,9	503 a 433	s.
6	31,5	523	st.
7	36,4	613	sl.
8	38,6	543	sl.
9	40,7	633	sl.
10	42,7	703	sl.
11	44,7	723	sl.
12	48,2	653	sl.
13	50,3	813 a 743	sl.
14	53,6	833	sl.
15	56,8	903	sl.
16	58,4	923	sl.

Z měření na jednotlivých vrstevnicích plynou pro A hodnoty:

Tabulka 4

Měřená vrstevnice	Záření	Sn(C ₇ H ₇) ₄	Pb(C ₇ H ₇) ₄
rovník	Fe	31,43	31,17
1. vrstevnice	Fe	31,43	31,01
2. vrstevnice	Fe	31,43	31,04
3. vrstevnice	Cu	19,80	19,57

Ve třetím a čtvrtém sloupci jsou uvedeny střední hodnoty konstanty A pro m -Sn (C₆H₄CH₃)₄ a pro m -Pb(C₆H₄CH₃)₄. Ve druhém sloupci je uvedeno záření, které způsobily odrazy na měřenou vrstevnici.

Tabulka 5

Slouč.	ρ	v	V	$n = \frac{V}{v}$	ρ roent.
Sn(C ₇ H ₇) ₄	1,34	599	2449	4,08	1,31
Pb(C ₇ H ₇) ₄	1,51	628	2512	4,0	1,51

ρ - je pyknometricky naměřená a - roent. je roentgenograficky stanovená hustota tetra-meta-totyl sloučeniny. V je zjištěný objem základního hranolu, v je objem molekuly vypočtený z naměřené hustoty. Jejich poměr n udává počet molekul v základním hranolu.

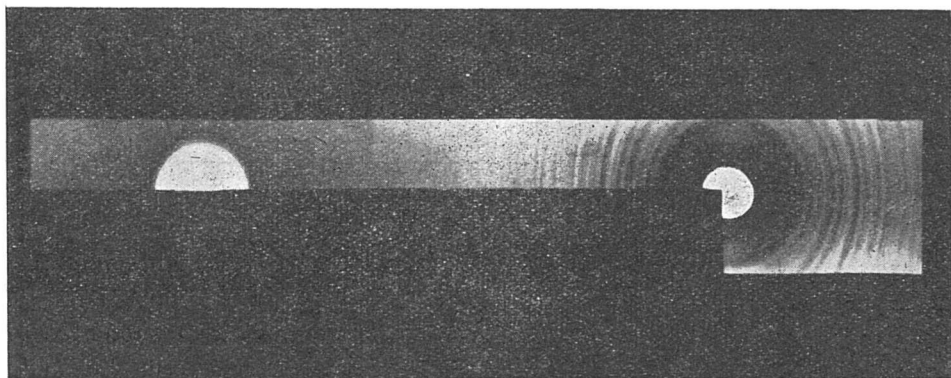
Prostorová grupa

Prostorovou grupu jsme určili ze zákonitostí ve vyhasínání odrazů. Při otáčení monokrystalu obou sloučenin se interference roentgenova záření uskutečňují jen na těch krystalografických rovinách h , k , l , které mají sudý součet $h + k + l = 2n$, kde n je celé číslo. Krystalografické roviny s indexy h, k, l odrážejí jen když h i k jsou sudá čísla, tedy $h = 2n$, $k = 2n$. Tyto zákonitosti vyhasínání platí pro mřížku tělesně centrovanou, která má skluznou rovinu souměrnosti, rovnoběžnou se základnou hranolu, s posunem o $\frac{1}{2}$ délky hrany a , platí tedy pro souměrnost $I-a$.

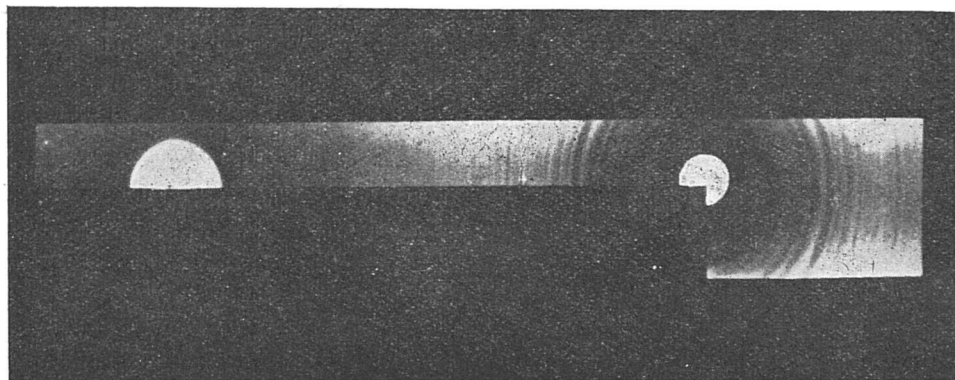
Ve čtverečné soustavě je tato souměrnost obsažena v prostorových grupách $I 4_1/a$, $I 4/amd$ a $I 4/acd$. Poslední grupa však nepřichází v úvahu, protože vyžaduje vyhasínání odrazů $0 k l$ s lichými $ki l$. Tyto indexy však byly pozorovány, na př. 101 , 301 a další. Prostorová grupa $I 4/amd$ vyžaduje odrazy $0 k l$ jen se sudým součtem $k + l = 2n$, což odpovídá pozorování.

V prostorové grupě $I 4_1/a$ přítomnost čtyřčetné šroubové osy souměrnosti 4_1 vyžaduje vyhasínání všech odrazů 001 , s jiným l než $l = 4n$. Poněvadž tato

zákonitost nemůže být pozorována metodou otáčivého krystalu při otáčení kolem osy [001], proměřili jsme roentgenogram, pořízený práškovou metodou Debye-Scherrerovou (obr. 3 a 4). Chybění odrazů od rovin 001 a 002 se na těchto snímcích nedá jednoznačně prokázat, protože jejich $\sin^2\theta$ je blízky $\sin^2\theta$ odrazů 200 a 321 a na snímku by se tyto odrazy překrývaly. Chybí však zřetelně odraz 003 a naopak je na snímku zachycen silný odraz 004. Dále chybí odraz 005 a 006. Chybějící odrazy 003 a 005 svědčí o vyhasnutí odrazů s l lichým a chybějící odraz 006 svědčí o vyhasnutí odrazu s $l = 2n$, kde l však není rovno $4n$.



Obr. 3. Debye-Scherrerův diagram tetra-meta-tolylolova.



Obr. 4. Debye-Scherrerův diagram tetra-meta-tolylcínu.

Zbývající silný odraz 004 vede k přijetí podmínky existence odrazů $00l$ s $l = 4n$. Jsou tedy možné obě prostorové grupy $C_{4h}^6 - I 4_1/a$ a $D_{4h}^{19} - I 4/amd$.

Obě prostorové grupy obsahují mezi ostatními prvky souměrnosti také čtyřčetnou převratnou osu $S_4 — 4$, která charakterizuje souměrnost molekul tetra-meta-tolylicínu a tetra-meta-tolylolova.

Předpokládáme u nich totiž, že čtyři valence ústředního kovu směřují do rohů čtyřstěnu. Tato souměrnost molekul se uplatní v mřížce obou grup tehdy, když ústřední atomy kovů mají souřadnice x, y, z rovny:

$$000, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{4}, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} 0 \frac{3}{4} [10].$$

Souřadnice jsou vyjádřeny ve zlomcích délky hran základního hranolu. Prostorová grupa $D_{4h}^{19} — I4/amd$ má však v těchto speciálních čtyřech polohách kromě čtyřčetné převratné osy soustředěny ještě další prvky souměrnosti. Těmito polohami prochází ještě zrcadlová rovina souměrnosti a dvojjčetná osa souměrnosti. Materiálním nositelem souměrnosti je komplex atomů molekuly. Molekula tetra-meta-tolylicínu a tetra-meta-tolylolova však podle zrcadlové roviny ani podle dvojjčetné osy souměrná není a nemohou tedy tyto prvky souměrnosti být soustředěny v bodech, ve kterých jsou umístěny ústřední atomy molekul. Naopak v grupě $C_{4h}^6 — I 4_1/a$ je v uvedených polohách soustředěna pouze čtyřčetná převratná osa souměrnosti, což odpovídá souměrnosti molekul, jejichž ústřední atomy v těchto polohách jsou umístěny. Tyto okolnosti vedou k výběru grupy $I 4_1/a$. K stejnému závěru vede také skutečnost, že při zobrazení obecného bodu, ležícího mimo jakýkoliv prvek souměrnosti, se tento bod při uplatnění všech operací souměrnosti promítne do 16 poloh v grupě $I 4_1/a$, avšak do 32 poloh v grupě $I 4/amd$. Výstavba základního hranolu ze čtyř molekul však vyžaduje pouze 16 sdružených poloh pro libovolný atom tolylového jádra. Tomuto požadavku zcela vyhovuje prostorová grupa $I 4_1/a$. Grupa $I 4/amd$ sice také poskytuje 16 speciálních poloh, avšak těmito polohami prochází buď zrcadlová rovina souměrnosti, nebo dvojjčetná osa. Každé ze 16 sdružených tolylových jader by pak muselo mít tuto souměrnost, což odporuje skutečnosti — zcela nesouměrnému tolylovému jádru.

Prostorová grupa tetra-meta-tolylicínu a tetra-meta-tolylolova je tedy $C_{4h}^6 — I 4_1/a$.

Diskuse

Při výpočtu koeficientů stěsnání jsme použili těchto hodnot mezimolekulárních poloměrů atomů jako I. G. Ismailzade a G. S. Ždanov [2], t. j.

$$r_H = 1,2 \text{ \AA}, \quad r_C = 1,7 \text{ \AA}, \quad r_{Sn} = 2,2 \text{ \AA}, \quad r_{Pb} = 2,26 \text{ \AA}.$$

Podle vztahu:

$$(6) \quad \eta = \frac{n \cdot v}{V},$$

kde n je počet molekul v základním hranolu, v je objem molekuly a V objem základního hranolu rovný a^2c , vyplývá pro tetra-meta-tolylicín $\eta = 0,647$ a pro tetra-meta-tolylolovo $\eta = 0,635$.

Ismailzade a Ždanov ve své práci [2] upozornili na možnost sledovat, jak se uplatňuje souměrnost molekul v souměrnosti krystalu, jež tvoří. V tab. 6 uvádíme proto, vedle hodnot jimi získaných, naše hodnoty, zjištěné u tetra-meta-tolylicínu a tetra-meta-tolylolova.

Tabulka 6

Krystal		$\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	$\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	$p\text{-Sn}$ $(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_4$	$m\text{-Sn}$ $(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_4$	$m\text{-Pb}$ $(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_4$
Rozměry zákl. hranolu	a	11,85	12,03	13,47	17,23	17,36
	c	6,65	6,05	6,35	8,25	8,33
a/c		1 : 0,562	1 : 0,544	1 : 9470	1 : 0,479	1 : 0,480
Objem zákl. hranolu		935	949	1158	2449	2512
Počet mol. v zákl. hranolu		2	2	2	4	4
Spec. hm. rtg.		1,540	1,790	1,372	1,31	1,51
Prost. grupa		P 42 ₁ c	P 42 ₁ c	I 4	I 4 ₁ /a	I 4 ₁ /a
Koef. stěsnání		0,72	0,715	0,684	0,647	0,635

Z tabulky je patrné, že při přechodu tetrafenylcínu k tetra-para-tolylicínu se projevuje ztráta části prvků symetrie. Původní primitivní mřížka o dvou molekulách se mění ve vnitřně centrovanou, to znamená, že část prvků symetrie je nahrazena pouhou translací o $\frac{1}{2}$ tělesné diagonály. Současně se snižuje koeficient stěsnání. Při přechodu od tetra-para-tolylicínu k tetra-meta-tolylicínu se jeví jen zdánlivé zvýšení souměrnosti. Je způsobeno přechodem od dvoumolekulového hranolu k čtyřmolekulovému, což si vynucuje další prvky symetrie k získání 16 obecných bodů z původních 8. Přechod od para-sloučeniny k méně symetrickému meta-derivátu se však projevuje zřetelně v poklesu skladnosti molekul, charakterisované koeficientem stěsnání.

Symetrie molekuly se tedy značně projevuje v symetrii krystalu.

Tetra-meta-tolylicín a *tetra-meta-tolylolovo* byly prozkoumány roentgenograficky metodou otáčivého krystalu. Základní hranol obou sloučenin je tetragonální a má rozměry pro $m\text{-Sn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_4$ $a = 17,23 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $c = 8,25 \pm 0,02 \text{ \AA}$, pro $m\text{-Pb}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_4$ $a = 17,36 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $c = 8,33 \pm 0,03 \text{ \AA}$. Derivát Sn má roentgenometrickou hustotu $\rho_{\text{roent.}} = 1,31$, derivát Pb hustotu 1,51. Koeficienty stěsnání jsou — v téže pořadí — 0,647 a 0,635. Základní hranol obsahuje 4 molekuly. Jeho prostorová grupa je $C_{4h}^6 - I 4_1/a$. Byl ukázán vliv souměrnosti molekuly na souměrnost mřížky.

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КРИСТАЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ТЕТРА-М-ТОЛИЛООВА И ТЕТРА-М-ТОЛИЛСВИНЦА

И. ТЕПЛИ, Я. МАЛИ
Военная Техническая Академия, Брно

Выводы

Тетра-м-толилолово и тетра-м-толилсвинец были исследованы рентгенографическим методом вращающегося кристалла. Элементарная ячейка обоих соединений тетрагональная и ее ребра для $m\text{-Sn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_3)_4$ имеют значения $a = 17,23 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $c = 8,25 \pm 0,02 \text{ \AA}$, для $m\text{-Pb}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_4$: $a = 17,36 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $c = 8,33 \pm 0,03 \text{ \AA}$. Рентгенометрическая плотность соединения $\rho = 1,31$; коэффициенты упаковки — в той же очереди — 0,647 и 0,635. Элементарную ячейку составляют 4 молекулы: Пространственная группа ячейки — $C_{4h}^6 - I 4_1/a$. Показано влияние симметрии молекулы на симметрию кристаллической решетки.

Получено в редакции 31-го марта 1953 г.

RÖNTGENOGRAPHISCHE ANALYSE DER KRISTALLSTRUKTUR VON TETRA-METATOLYLZINN UND TETRA-METATOLYLBLEI

J. TEPLÝ, J. MALÝ
Technische Militärakademie in Brno

Zusammenfassung

Tetrametatylzinn und *Tetrametatylyblei* wurden mittels der röntgenographischen Methode des Drehkristallverfahrens untersucht. Die Elementarzelle der beiden Verbindungen ist tetragonal und ihre Kanten sind für $m\text{-Sn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_4$ $a = 17,23 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $c = 8,25 \pm 0,02 \text{ \AA}$, für $m\text{-Pb}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_4$ $a = 17,36 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $c = 8,33 \pm 0,03 \text{ \AA}$. Die Zinnverbindung hat die röntgenographische Dichte $\rho_{\text{roent.}} = 1,31$, die Bleiverbindung 1,51. Die Koeffizienten der Packungsdichte sind — in der gleichen Reihe — 0,647 und 0,635. Die Elementarzelle enthält 4 Moleküle. Ihre Raumgruppe ist $C_{4h}^6 - I 4_1/a$. Der Einfluss der Molekularsymmetrie auf die Gittersymmetrie wurde diskutiert.

In die Redaktion eingelangt den 31. III 1953

LITERATURA

1. Ždanov G. S., Ismailzade I. G., Doklady AN SSSR 68, 95 (1949).
2. Ždanov G. S., Ismailzade I. G., Ž. fiz. chim. 24, 1495 (1950).
3. Ismailzade J. G., Ž. fiz. chim. 26, 1139 (1952).
4. Ždanov G. S., Ismailzade I. G., Ž. fiz. chim. 26, 1619 (1952).
5. George W. H., Proc. Roy. Soc. A 113, 585 (1927).
6. Giacomello G., Gazz. Chim. Italiana 68, 422 (1938).
7. Sumsion H. T., McLachlan D. J., Acta Cryst. 3, 217 (1950).
8. Kočeškov K. A., Nad M. M., Ž. obšč. chim. 4, 1434 (1934).
9. Bailie I. C., Iowa State Coll. Journ. Scient. 14, 8 (1939).
10. *Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen*, Berlin 1932.

Došlo do redakcie 31. III. 1953