

## ZÁKLADNÉ KRYŠTALOGRAFICKÉ ÚDAJE O *p*-BRÓMFENYLIZOTIOKYANÁTE

L. ULICKÝ, T. DILLINGEROVÁ

Katedra fyzikálnej chémie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Otázka štruktúry izotiokyanátov je dôležitá pre správne pochopenie mechanizmu ich reakcií. Z toho dôvodu sa prišlo k systematickému štúdiu štruktúry typických predstaviteľov fenyliizotiokyanátov. Táto práca zhrnuje výsledky prvej etapy röntgenovej štruktúrnej analýzy *p*-brómfenyliizotiokyanátu (v ďalšom *p*-BFI).

*p*-BFI po prvýkrát syntetizovali W. Weith a A. Landolt [1] r. 1875. Jeho monokryštály sú bezfarebné hranolčeky o hrúbke niekoľko desiatin milimetra, dĺžky do 10 mm. Získali sa podľa G. M. Dysona [2] syntézou *p*-brómanilínu s tiosogénom v chloroforme. Prekryštalovali sa v petroléterii.

### Experimentálna časť

Röntgenogramy sa získali na prístroji Mikrometa žiarením  $\text{CuK}$  ( $\lambda \text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$ ), filtrovaným Ni filtrom. Použila sa Buergeroва precusná metóda [3—5] na precusnej komore podľa F. Hanica a J. Mačara [6]. Rotačné snímky sa získali na Weissenbergovej komore KYC-23. Dobygramy sa robili v komore o priemere 114,6 mm s clonou 0,3 mm. Jemne rozotretá vzorka sa natlačila do kolódiovej rúrky o priemere 0,5 mm. Snímky na priechod sa zhotovili v obdĺžnikovej kazete Chirana 61017 s clonou 0,5 mm. Ako vzorka sa použila tenká fólia získaná zlisovaním rozpráškovaných kryštálov. Vzdialenosť vzorka—film bola 2,78 cm.

Snímky sa premerali na registračnom mikrofotometri Khol F-2. Špecifická váha sa stanovila pyknometricky v etanole.

### Výsledky

Precusná metóda a metóda otáčaného kryštálu

Základné kryštalografické parametre sa získali precusnou metódou a metódou otáčaného kryštálu. Za os *c* sa zvolil smer rastu kryštálov. Zo snímok vrstevnic *hk0*, *h0l*, *0kl* sa stanovili mriežkové konštanty:

$$a = 20,67 \pm 0,05 \text{ \AA} \quad b = 8,95 \pm 0,02 \text{ \AA} \quad c = 4,41 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

Za predpokladu, že elementárna bunka obsahuje štyri molekuly  $\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NCS}$ , vyplýva z rozmerov základnej bunky pre špecifickú váhu hodnota  $\rho_{\text{vyp}} = 1,74 \text{ g/cm}^3$ . Tento predpoklad potvrdila nameraná špecifická váha  $\rho = 1,72 \text{ g/cm}^3$ .

Systematické vyhasnutie reflexií vyjadrujú tieto podmienky:

*hkl* — prítomné všetky reflexie

*0kl* — prítomné všetky reflexie

*h0l* — prítomné všetky reflexie

*hk0* — prítomné všetky reflexie*h00* — prítomné reflexie s  $h = 2n$ *0k0* — prítomné reflexie s  $k = 2n$ *00l* — prítomné všetky reflexie

Z toho vyplýva priestorová grupa symetrie  $P2_12_12$  ( $D_2^3$ ) v rombickej sústave, disfenoidickým oddelení.

### Vyhodnotenie práškových snímok

Na debyegrame je 33 čiar, zachytiteľných fotometrom. Snímka na priechod má 22 difrakčných kruhov. Pre namerané medzirovinné vzdialenosti  $d_{hkl}$  sa z kvadratickej formy spočítali príslušné indexy *hkl*. Z fotometrického záznamu sa určila relatívna intenzita vzhľadom na najintenzívnejšie čiary rovin 120 a 121. Presnosť hodnôt jednotlivých intenzít sa pohybuje v medziach  $\pm 10\%$ . Výsledky sú zhrnuté v tab. 1.

Tabuľka 1

Vyhodnotenie práškovej snímky *p*-brómfenylzotiokyanátu

Č.	$d_{hkl}$ Å merané	<i>hkl</i>	$I_{rel}$	$d_{hkl}$ Å počítané	Č.	$d_{hkl}$ Å merané	<i>hkl</i>	$I_{rel}$	$d_{hkl}$ Å počítané
1	10,33	200	40	10,33	17	2,16	202	10	2,15
2	5,15	400	14	5,17	18	2,07	10.0.0	10	2,06
	4,37	120	100	4,37	19	2,03	901	10	2,04
4	3,97	011	8	4,13	20	1,98	022 412	10	1,97 1,98
	3,76	510 320	10	3,75 3,75	21	1,94	222	10	1,94
6	3,35	401	15	3,35	22	1,88	10.2.0 640	1	1,87 1,87
7	3,11	121	100	3,10	23	1,83	10.1.1	1	1,83
8	3,04	520	10	3,03	24	1,78	522	1	1,78
9	2,95	130	14	2,95	25	1,68	931	1	1,68.
10	2,86	710	2	2,80	26	1,58	650		1,59
11	2,68	421	4	2,68	27	1,54	551		1,53
12	2,60	611	10	2,61	28	1,42	832	6	1,46
13	2,51	521	7	2,50	29	1,38	413	6	1,41
14	2,42	530	10	2,41	30	1,31	661		1,30
15	2,32	621	10	2,32	31	1,27	13.1.2 170		1,27 1,27
16	2,26	630		2,25	32	1,13	11.6.1	2	1,13
					33	1,10	104	2	1,10

Ďakujeme doc. K. Antošovi, C. Sc., za poskytnutie kryštálov *p*-BFI.

## Súhrn

Buergеровou procesnou metódou a metódou otáčaného kryštálu sa stanovili základné kryštalografické parametre *p*-brómfenylizotiokyanátu. Základná bunka o rozmeroch

$$a = 20,67 \pm 0,05 \text{ \AA} \quad b = 8,95 \pm 0,02 \text{ \AA} \quad c = 4,41 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

obsahuje štyri štruktúrne jednotky. Patrí do rombickej sústavy, disfenoidického oddelenia. Priestorová grupa symetrie je  $P2_12_12$ .

Na debyegrame sú najintenzívnejšie reflexie rovín 120 a 121;  $d_{120} = 5,15 \text{ \AA}$ ,  $d_{121} = 3,11 \text{ \AA}$ .

## ОСНОВНЫЕ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ *n*-БРОМФЕНИЛИЗОТИОЦИАНАТА

Л. УЛИЦКИ, Т. ДИЛЛИНГЕРОВА

Кафедра физической химии Словацкой высшей технической школы в Братиславе

Препесным методом Бюргера и методом вращающегося кристалла были определены основные кристаллографические параметры *n*-бромфенилизотиоцианата. Элементарная ячейка размерами

$$a = 20,67 \pm 0,05 \text{ \AA} \quad b = 8,95 \pm 0,02 \text{ \AA} \quad c = 4,41 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

содержит четыре структурные единицы. Относится к ромбической сингонии, ромбо-тетраэдрического вида симметрии. Пространственная группа симметрии  $P2_12_12$ .

На дебайграмме самые интенсивные рефлексии у плоскостей 120 и 121;  $d_{120} = 5,15 \text{ \AA}$ ,  $d_{121} = 3,11 \text{ \AA}$ .

Поступило в редакцию 9. 6. 1962 г.

## GRUNDLEGENDE KRISTALLOGRAPHISCHE ANGABEN ÜBER DEN *p*-BROMPHENYLISOTHIOCYANSÄUREESTER

L. ULICKÝ, T. DILLINGEROVÁ

Lehrstuhl für physikalische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule in Bratislava

Nach der Buergerschen Präzessionsmethode und nach der Drehkristall-Methode wurden die grundlegenden kristallographischen Parameter des *p*-Bromphenylisothiocyansäureesters ermittelt. Die Elementarzelle mit den Dimensionen

$$a = 20,67 \pm 0,05 \text{ \AA} \quad b = 8,95 \pm 0,02 \text{ \AA} \quad c = 4,41 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

enthält vier Struktureinheiten. Sie gehört zum rhombischen Kristallsystem, u. zw. der bisphenoidischen Symmetrieklasse. Die Raumgruppe der Symmetrie ist  $P2_12_12$ .

Auf dem Debyeogramm sind die intensivsten Reflexe der Ebenen 120 und 121;  $d_{120} = 5,15 \text{ \AA}$ ,  $d_{121} = 3,11 \text{ \AA}$ .

In die Redaktion eingelangt den 9. 6. 1962

#### LITERATÚRA

1. Weith W., Landolt A., Ber. 8, 715 (1875). — 2. Dyson G. M., J. Chem. Soc. 125, 1702 (1924). — 3. Buerger M. J., *The Photography of the Reciprocal Lattice*, ASXRED Monography No. 1 (1944). — 4. Clark G. L., Kao H., J. Am. Chem. Soc. 70, 2151 (1948). — 5. Evans H. T., Tilden S. G., Adams D. P., Rev. Sci. Instr. 20, 155 (1949). — 6. Hanic F., Madar J., Mat.-fyz. časopis SAV 1, 21 (1956).

Do redakcie došlo 9. 6. 1962

*Adresa autorov:*

*Inž. Ladislav Ulický, C. Sc., prom. chem. Tamara Dillingerová, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Katedra fyzikálnej chémie SVŠT.*