

Kryštalová štruktúra kysličníka telúričitého

BLAHOŠLAV STEHLÍK a LADISLAV BALÁK

(Dokončenie.)

VI. Poloha atomov kyslíka.

Vzťahy (23ab) pre složky rozkmitu vlnenia vychádzajúceho z 8 atomov kyslíka sa zjednodušia, keď odrazy rozdelíme opäť do štyroch skupín:

$$\begin{aligned}
 & 1) \text{ Keď } 2h + 2k + l = 4n + 1, \text{ je} \\
 & A = 4 \left\{ -\cos \pi (h+k) (x+y) \sin \pi (h-k) (x-y) \sin 2\pi lz + \right. \\
 & \left. + \sin \pi (h-k) (x+y) \cos \pi (h+k) (x-y) \cos 2\pi lz \right\}, \\
 & B = 4 \left\{ \sin \pi (h+k) (x+y) \cos \pi (h-k) (x-y) \cos 2\pi lz - \right. \\
 & \left. - \cos \pi (h-k) (x+y) \sin \pi (h+k) (x-y) \sin 2\pi lz \right\}.
 \end{aligned} \quad (32)$$

$$\begin{aligned}
 & 2) \text{ Keď } 2h + 2k + l = 4n + 2, \text{ je} \\
 & A = -4 \cos 2\pi lz [\sin 2\pi hx \sin 2\pi ky + \sin 2\pi kx \sin 2\pi hy], \\
 & B = 4 \sin 2\pi lz [\cos 2\pi hx \cos 2\pi ky - \cos 2\pi kx \cos 2\pi hy].
 \end{aligned} \quad (33)$$

$$\begin{aligned}
 & 3) \text{ Keď } 2h + 2k + l = 4n + 3, \text{ je} \\
 & A = -4 \left\{ \cos \pi (h+k) (x+y) \sin \pi (h-k) (x-y) \sin 2\pi lz + \right. \\
 & \left. + \sin \pi (h-k) (x+y) \cos \pi (h+k) (x-y) \cos 2\pi lz \right\}, \\
 & B = 4 \left\{ \sin \pi (h+k) (x+y) \cos \pi (h-k) (x-y) \cos 2\pi lz \right. \\
 & \left. + \cos \pi (h-k) (x+y) \sin \pi (h+k) (x-y) \sin 2\pi lz \right\}.
 \end{aligned} \quad (34)$$

$$\begin{aligned}
 & 4) \text{ Keď } 2h + 2k + l = 4n, \text{ je} \\
 & A = 4 \cos 2\pi lz [\cos 2\pi hx \cos 2\pi ky + \cos 2\pi kx \cos 2\pi hy]. \\
 & B = 4 \sin 2\pi lz [\sin 2\pi hx \sin 2\pi ky - \sin 2\pi kx \sin 2\pi hy].
 \end{aligned}$$

Pretože žiarivosť atomov kyslíka je priemerne desaťkrát menšia ako žiarivosť atomov telúru, dá sa *poloha atomov kyslíka* posúdiť podľa intenzity odrazov len *zhruba*, a to podľa takých odrazov, u ktorých sa žiarenie telúru alebo neuplatňuje alebo sa uplatňuje len málo.

Žiarenie telúru sa interferenciou ruší u odrazov *0kl*, keď $2h+2k+l=2n+2$, čo je zrejmé z (29). Pretože nebol pozorovaný žiaden z týchto odrazov, totiž 014, 018, 022, 026, 034, 038, 042

046 ani 054, ukazuje sa podľa (33), že *prvé dva* parametre kyslíka x a y sú alebo rovnaké alebo aspoň nie príliš rozdielne.

Tretí parameter kyslíka z možno posúdiť podľa odrazov, u ktorých $2h + 2k + l = 4n + 1$ alebo $4n + 3$, pokiaľ h i k má malú hodnotu, najlepšie u odrazov 011. U týchto odrazov sú složky rozkmitu vlnenia vychádzajúceho z atomov telúru podľa (28) a (30)

$$A = \mp 2 \sin 2\pi \cdot 0,03 = \mp 0,375,$$

$$B = 2 \sin 2\pi \cdot 0,03 = 0,375.$$

Pre kyslík sa za zjednodušujúceho predpokladu $x = y$ zmenia (32) a (34) na tvar

$$A = \mp 4 \sin 2\pi x \cos 2\pi lz,$$

$$B = 4 \sin 2\pi x \cos 2\pi lz.$$

U odrazov 011 je nápadné, že 013 a 017 sú vyhaslé, zatiaľ čo 011, 015 a 019 sú pekne zreteľné. Aby sa složky rozkmitu vlnení vychádzajúcich z obidvoch prvkov rušily pri odrazoch 013 a 017, treba, aby pre kyslík, ktorý má žiarivosť asi desaťkrát menšiu, boly hodnoty A i B asi desaťkrát väčšie a aby mali obrátené znamienko. To sa stane vtedy, keď parametre kyslíka x budú dost blízke 0,25 a keď súčasne $\cos 2\pi 3z$ i $\cos 2\pi 7z$ budú blízke -1 . Pretože v každom oktante priestorovej vzorky je podľa (17) jeden atom kyslíka, omeďujeme úvahu na jeden z týchto oktantov, totiž na parametre menšie ako 0,5. Vyhasnutie 013 vyžaduje, aby z bolo $0,50 : 3 = 0,17$ alebo $1,50 : 3 = 0,50$. Druhá hodnota nevyhovuje, nakoľko by podľa (17) prišli dva kyslíky do toho istého miesta. Z podmienok vyhasnutia 017 je hodnote $z = 0,17$ najbližšia hodnota $1,50 : 7 = 0,21$. *Parameter kyslíka z je približne 0,2.*

Tabuľka XIII.

hkl	100 $vS^2/32$ pre $100x =$					porovnanie intenzity
	24	28	30	32	36	
040	33	29	27	24	19	trochu silnejšia
041	16	21	23	26	31	
052	53	41	35	29	17	rovnaká
055	23	29	32	35	40	
143	16	21	23	26	30	trochu silnejšia
150	25	20	17	14	8	
240	30	25	23	20	16	rovnaká
241	18	22	24	25	29	
245	18	22	24	25	29	trochu silnejšia
252	48	35	30	24	16	

Presnejšiu polohu kyslíkových atomov určíme úvahami geometrickými.

Medzi dosiaľ preskúmanými štruktúrami kryštálov patrí do priestorovej grupy $D_4^4 - P4_12_12$ iba α - kristobalit, ¹³⁾ v ktorom má kremík parameter $x = 0,30$. Značne odlišný parameter telúru v kysličníku telúrcítom $x = 0,030$ nepripúšťa analogického usporiadania atomov kyslíka. Typ mriežky TeO_2 bude osobitný.

Atom telúru v polohe $xx0$ označme ako Te , v polohe $\frac{1}{2} - , \frac{1}{2} + x, \frac{1}{4}$ ako Te_{II} a v polohe $\overline{xx}\frac{1}{2}$ ako Te_{III} . Vzdialenosť $Te_I - Te_{III}$ vyjadrená v Å (t. j. po znásobení parametrov dĺžkami príslušných hrán) je

$$d_1 = \sqrt{2(0,06 \times 4,80)^2 + \left(\frac{7,594}{2}\right)^2} = 3,81 \text{ Å}.$$

Vzdialenosť $Te_I - Te_{II}$ je

$$d_2 = \sqrt{(0,44^2 + 0,50^2) \cdot 4,80^2 + \left(\frac{7,594}{4}\right)^2} = 3,71 \text{ Å}.$$

Vzdialenosť $Te_{II} - Te_{III}$ je

$$d_3 = \sqrt{(0,50^2 + 0,56^2) \cdot 4,80^2 + \left(\frac{7,594}{2}\right)^2} = 4,06 \text{ Å}.$$

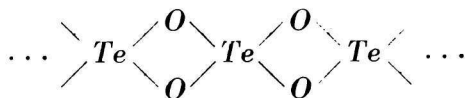
Medzi tieto atomy telúru sa pokúsime teraz umiestiť atom kyslíka. Umiestenie ostatných atomov kyslíka sa potom odvodí podľa (17).

Predpokladajme najprv, že mriežka je *ionová*. Podľa pomeru ionových polomerov prislúcha kyslíku koordinačné číslo 3, ako je to u typu rutilového. Ion $O^=$ bude mať od troch ionov Te^{4+} najmenšiu vzdialenosť vtedy, keď bude ležať v strede kružnice opisanej trojuholníku o stranách 3,81, 3,71 a 4,06 Å. Polomer tejto kružnice je 2,24 Å. Podľa L. Paulinga¹⁰⁾ má $O^=$ polomer 1,40 Å a Te^{4+} 0,81 Å pri koordinačných číslach 6. Vzdialenosť obidvoch ionov $1,40 + 0,81 = 2,21$ Å treba pri koordinačných číslach 6 — 3 znásobiť faktorom 0,99 až 0,96. Pri užití hornej medze dostaneme pre vzdialenosť ionov hodnotu $2,21 \times 0,99 = 2,19$ Å. Pozorovaná vzdialenosť je o 2% väčšia. Iony nie sú navzájom celkom súmerne obkolesené. To by nasvedčovalo ich polarizácii, pri ktorej by sme čakali práve naopak vzdialenosť menšiu. Parameter kyslíka z by bol 0,26. Potom by všetky odrazy 011 s nepárnym l boli rovnako zreteľné. Ionová mriežka je preto *nepravdepodobná*.

Referát o molekulových refazoch v mriežkach SeO_2 a Sb_2O_3 zakľúčil E. G. Cox¹²⁾ upozornením, že TeO_2 sa podobá týmto látkam v tom, že v pevnom stave je biely, zatiaľ čo v kvapalnom je barnavý. Navrhuje preto, aby sa i u TeO_2 preskúmala možnosť jestvovania *molekulových retazí*.

Pri dvojelektronevej väzbe má atom kyslíka podľa L. Paulinga a M. L. Hugginsa¹¹⁾ polomer 0,66 Å a atom telúru 1,37 Å. Vzdialenosť atomov je teda 2,03 Å. Pri viazaní atomu *O* na dva atomy *Te* treba uvážiť tri možnosti:

1) Atom *O* môže byť viazaný na *Te*_I a *Te*_{III}. To sa však dá odmietnuť z týchto dôvodov: a) *TeO*₂ nemá vláknitú štruktúru, ktorou by sa prejavovali reťaze



rovnobežné s hlavnou osou kryštalu. b) Dva atomy *O* viazané na tie isté dva atomy *Te* by mali maximálnu vzdialenosť

$$2\sqrt{2,09^2 + 1,90^2} = 1,50 \text{ Å,}$$

ktorá je príliš malá. Dva atomy, medzi ktorými pôsobia iba van der Waalsove sily, majú vzdialenosť 3 až 4 Å. c). Parameter kyslíka $z=0,25$ nevyhovuje pozorovaným intenzitám podobne ako u ionovej mriežky. d) Nie je zřejmý dôvod, prečo priestorová zvonka nedosahuje vyššej súmernosti tým, že by parameter *Te* bol $x=0$. Takýto dôvod je jasný u ďalších dvoch možností: Buď je *Te*_{II} od *Te*_{III} kyslíkom odtisnutý, alebo je *Te*_I k *Te*_{II} pritiahnutý.

2) Atom *O* môže byť viazaný na *Te*_{II} a *Te*_{III}. Vzdialenosť atomov *Te* by sa shodovala s dvojnásobkom vzdialenosti medzi *O* a *Te*, počítanej z polomerov atomov: 4,06 = 2 × 2,03 Å. Atom *O* by ležal na spojnici obidvoch atomov *Te*. Toto usporiadanie je málo pravdepodobné, pretože väzby kyslíka svierajú spolu (zvyčajne uhol tupý. Vážna námietka je proti parametru kyslíka $z=0,375$. Vedľa sotva pozorovateľných odrazov 011 a 015 boli by 013 a 017 silnejšie, čo je opakom pozorovania.

3) Zostáva posledná možnosť, že atom kyslíka je viazaný na *Te*_I a *Te*_{II}. Bude ležať niekde na kružnici, ktorá je priesečkom guľových plôch opísaných obidvom atomom *Te* polomeri 2,03 Å. Pravdepodobne bude mať takú polohu *xyz*, aby od najbližšieho atomu kyslíka, ktorý leží v susednej spodnej vzorke v polohe *yxz*, mal najväčšiu vzdialenosť. Bude teda v rovine určenej atomami telúru $xx0$ a $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{4}$ ležiacimi v danej priestorovej vzorke a atomom $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x, \frac{3}{4}$ ležiacim v susednej vzorke spodnej. V tejto rovine leží i medzios, ktorá je dvojskrutnou osou skupiny troch spomenutých atomov telúru.

Atomy telúru, na ktoré sa viaže atom kyslíka, majú súradnice vyjadrené v stotínach Å (14, 14, 0) a (226, 254, 190). Transformujeme si súradnice tak, aby prvý z nich ležal v počiatku. Poloha druhého bude potom

(212, 240, 190). Rovina, ktorá prechádza počiatkom súradníc, má obecný tvar

$$Ax + By + Cz = 0.$$

Keď prechádza symetrálnou osí x a y , je $B = -A$. Potom

$$x - y + \frac{C}{A}z = 0.$$

Dosadením súradníc druhého atomu telúru dostaneme vzťah

$$212 - 240 + 190 \frac{C}{A} = 0$$

z čoho $C/A = 0,1474$. Rovnica roviny je

$$x - y + 0,1474z = 0. \quad (36)$$

Gruľa opísaná prvému atomu Te má rovnicu

$$x^2 + y^2 + z^2 = 203^2, \quad (37)$$

gruľa opísaná druhému

$$(x-212)^2 + (y-240)^2 + (z-190)^2 = 203^2. \quad (38)$$

Odpočítaním (37) od (38) a skrátením vznikne

$$106x + 120y - 195z = 34650. \quad (39)$$

Z (36) vyjadríme

$$y = x + 0,1474z \quad (40)$$

a dosadíme do (39). Dostaneme

$$2x + z = 306,7 \quad (41)$$

Zo (41) a (40) vyjadríme

$$x = 153,3 - 0,5z, \quad (42)$$

$$y = 153,3 - 0,3526z \quad (43)$$

a dosadíme do (38). Z dvoch koreňov kvadratickej rovnice

$$1,375z^2 - 262,4z - 5793 = 0$$

vyhovuje našim predstavám hodnota väčšia, totiž $z = 165$. Potom podľa (42) a (43) je $x = 71$, $y = 85$. Po transformácii do pôvodných súradníc

$$x = 71 + 14 = 85,$$

$$y = 85 + 14 = 109,$$

$$z = 165.$$

Kyslík má parametre

$$x = 0,85 : 4,80 = 0,177,$$

$$y = 1,09 : 4,80 = 0,227,$$

$$z = 1,65 : 7,60 = 0,217.$$

Vzdialenosť najbližších atomov kyslíka xyz a yxz je $3,32 \text{ \AA}$. Väzby kyslíka svierajú uhol 132° . Porovnanie napr. s uhlom 126° u As_4O_6 ukazuje, že je to hodnota pravdepodobná. Hodnota z súhlasí s hodnotou odvodenou z intenzity odrazov $O11$.

Pre kontrolu sú v tab. IV—X odhadnuté intenzity odrazov porovnané s výpočtom. Odhad intenzity je zaznamenaný podľa anglických skratiek: v w = veľmi slabý, w = slabý, m = prostredný, pri čom $+$ m je pomerne silnejší a $-$ m pomerne slabší, s = silný a v s = veľmi silný. Pri výpočte intenzít sa počíta s relatívnou žiarivosťou atomov tak, že žiarivosť Te sa pokladá za rovnú 1. Hodnoty goniometrických funkcií boli pre Te počítané na 2 miesta, pre kyslík na jedno. Pre zjednodušenie výpočtu bol

vo vzoroch (29), (31) a (32) až (35) vynechaný faktor 4 a vo vzorcoch (28) a (30) bol faktor nahradený $\frac{1}{2}$. Pri otáčaní kryštalu okolo osi a bolo v (27) S^2 násobené iba $v/2$, pri otáčaní okolo c iba $v/4$. Výsledok výpočtu je znásobený stom. Je teda

$$I = \frac{100 v S^2}{32}, \quad I' = \frac{100 v S^2}{64}. \quad (44)$$

Príkladom nech je uvedený výpočet intenzity pre odraz 011 v tab. IV. Pre telúr dostaneme podľa (30)

$$\frac{A}{4} = -\frac{1}{2} \sin 2\pi(0-1)0,03 = 0,094,$$

$$\frac{B}{4} = \frac{1}{2} \sin 2\pi(0+1)0,03 = 0,094.$$

Pre kyslík dostaneme podľa (34)

$$\begin{aligned} \frac{A}{4} &= -\cos 2\pi \frac{0,177+0,227}{2} \sin 2\pi(-1) \frac{0,177-0,227}{2} \sin 2\pi 0,217 - \\ &- \sin 2\pi(-1) \frac{0,177+0,227}{2} \cos 2\pi \frac{0,177-0,227}{2} \cos 2\pi 0,217 = \\ &= -\cos 2\pi 0,202 \sin 2\pi 0,025 \sin 2\pi 0,217 - \\ &- \sin 2\pi(-0,202) \cos 2\pi(-0,025) \cos 2\pi 0,227 = \\ &= -0,3 \times 0,2 \times 1,0 - (-1,0) \times 1,0 \times 0,2 = -0,06 + 0,20 = 0,14 \end{aligned}$$

a podobne

$$\begin{aligned} \frac{B}{4} &= \sin 2\pi 0,202 \cos 2\pi 0,025 \cos 2\pi 0,217 + \\ &+ \cos 2\pi(-0,202) \sin 2\pi(-0,025) \sin 2\pi 0,217 = \\ &= 1,0 \times 1,0 \times 0,2 + 0,3 \times (-0,2) \times 1,0 = 0,14. \end{aligned}$$

V tabuľkách sú žiarivosti atomov uvedené pre rôzne hodnoty

$$(10^8 \sin \vartheta)/\lambda. \text{ V danom príklade } \sin \vartheta = \sqrt{0,036} = 0,19, \text{ z čoho } (10^8 \sin \vartheta)/\lambda = 0,19 : 1,5 = 0,13. \text{ Pre } 0,1 \text{ a } 0,2 \text{ je } f_{Te} = 47,7 \text{ a } 41,3$$

Pre 0,13 je tedy

$$f_{Te} = 47,7 - \frac{47,7 - 41,3}{10} \cdot 3 = 45,8.$$

Pre 0,1 a 0,2 je $f_o = 7,1$ a $5,3$ a tak pre 0,13 je

$$f_o = 7,1 - \frac{7,1 - 5,3}{10} \cdot 3 = 6,6.$$

Relatívny faktor žiarivosti kyslíka

$$f_o/f_{Te} = 6,6 : 45,8 = 0,12.$$

Podľa (26) je

$$\begin{aligned} \frac{S^2}{16} &= (0,094 + 0,14 \times 0,12)^2 + (0,094 + 0,14 \times 0,12)^2 = \\ &= 0,11^2 + 0,11^2 = 0,024. \end{aligned}$$

A konečne podľa (44)

$$I = 100 \times 2 \times 0,024 = 5.$$

Keď uvážime, že pri výpočte intenzít boli zanedbané rôzne faktory, závislé na sklone odrazu ϑ , je súhlas s pozorovaním uspokojivý.

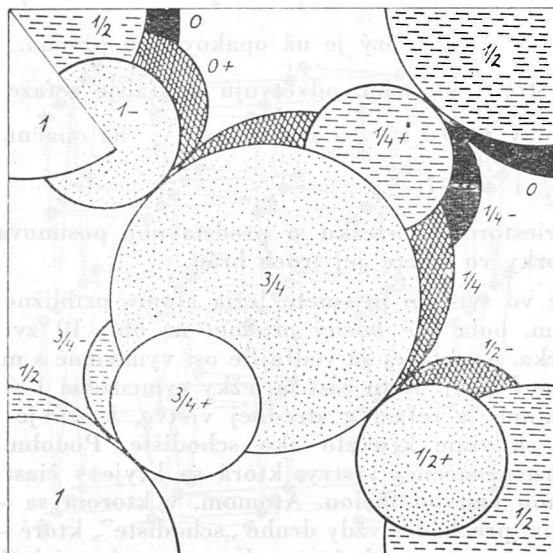
VII. Druhá metóda.

Pri predbežnom pokuse bol kysličník telúricitý skúmaný metódou *Debye-Scherrerovou*, t. j. tak, ako *NaCl* pri kalibrácii komory. Čiary s veľkým uhlom ϑ sa spájaly do sväzkov a tak sa ich indexovanie nepodarilo. Čiary s menším uhlom ϑ (asi do poloviny snímky) sa dali vyjadriť rovnicou (9) s hodnotami $A = 0,0258$ a $C' = 0,0410$. Porovnanie s (12) ukazuje, že $C' = 4C$. Pre výšku priestorovej vzorky vychádzala potom podľa ($\pm c$) hodnota $c' = c/2 = 3,80 \text{ \AA}$ v súhlase s hodnotou $3,77 \text{ \AA}$, ktorú našiel *V. M. Goldschmidt*. Súčasne vzniklo nesprávne indexovanie čiar, v ktorom mieste správneho l vychádzalo $l' = l/2$. Pozorované čiary vyhovovali vzťahu $h + k + l' = 2n$, čo ukazovalo na priestorove centrovanú mriežku a tým i na typ rutilový. Vysvetlenie tohto nesprávneho úsudku je jednoduché: V časti snímky s malými uhlami ϑ vynikly iba silné čiary $2h + 2k + l = 4n$. Keď sem dosadíme $l = 2l'$, dostaneme $h + k + l' = 2n$.

Skúmanie kysličníka telúricitého obidvoma metódami je klasickým dokladom prednosti, ktorú má metóda otáčajúceho sa kryštalu v tom, že sa rozmery priestorovej vzorky dajú zistiť zo vzdialenosti vrstevníc od rovníka bezpečne.

VIII. Štruktúra kryštalu.

Dosadením nájdených číselných hodnôt do (17) a (18) dostaneme súradnice pre všetky atomy v priestorovej mriežke (tab. XIV). Podľa nich sa ľahko skonštruuje model priestorovej vzorky.



obr. 9.

Tabulka XIV.
 Parametre atomov.
 Usporiadanie podľa z.

Č.	at.	x	y	z
1	Te	0,030	0,030	0,000
2	O	0,323	0,727	0,033
3	O	0,177	0,227	0,217
4	Te	0,470	0,530	0,250
5	O	0,773	0,823	0,283
6	O	0,273	0,677	0,467
7	Te	0,970	0,970	0,500
8	O	0,677	0,273	0,533
9	O	0,823	0,773	0,717
10	Te	0,530	0,470	0,750
11	O	0,227	0,177	0,783

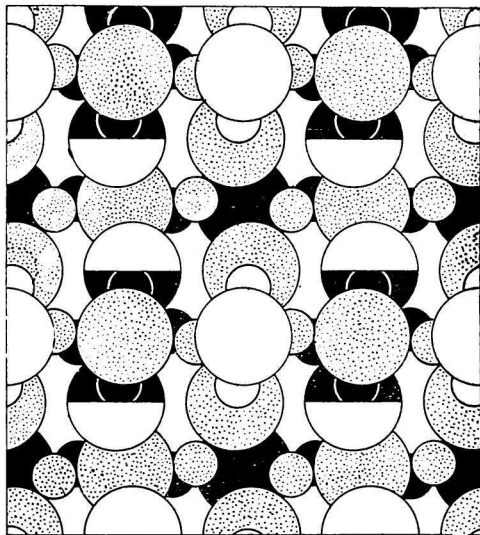
ktorý je vo *svislom priemete* nakreslený na obr. 9. Pri z rovnom alebo blízkom 0 je atom čierny, pri z postupne o $\frac{1}{4}$ väčšom je mriežkovaný, čiarkovaný, bodkovaný a konečne biely.

Biele atomy telúru, ktoré sa kryjú s čiernymi, sú kreslené len čiastočne, aby nezakrývaly spodnejšie.

Atomy telúru tvoria s atomami kyslíka *priestorovú reťaz*. Sledujme atomy telúru: Atom $z=0$ v ľavom hornom rohu obrázku 9 je viazaný na atom $z=\frac{1}{4}$, ďalej na atom $z=\frac{1}{2}$ a cez atom $z=\frac{3}{4}$ na atom $z=1$, ktorý je už opakovaním prvého. Z atomov, ktoré sú v strede obrázku, odvetvujú sa ďalšie reťaze: Z atomu $z=\frac{1}{4}$ na atomy $z=0$ i $z=\frac{1}{2}$ a z atomu $z=\frac{3}{4}$ na opačnú stranu na atomy $z=\frac{1}{2}$ i $z=1$.

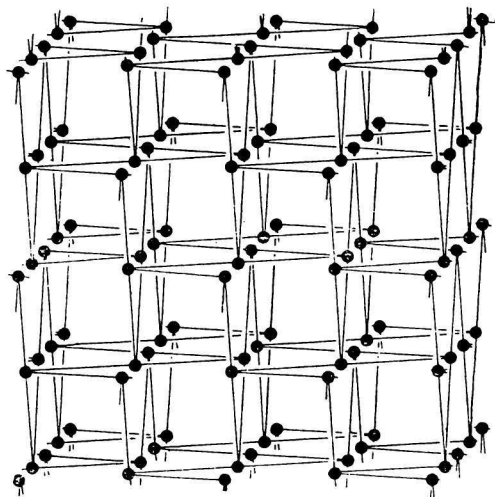
Celú priestorovú mriežku si predstavíme posunovaním priestorovej vzorky vo smere jej troch hrán.

Pretože vo *svislom priemete* ležia atomy približne vo smere uhlopriečnom, bola pre *bočný priemet* na obr. 10 zvolená priestorová vzorka, pri ktorej sú vedľajšie osi vymenené s medziosami, teda v polohe P_422_1 . Je tu časť mriežky vymedzená $1 \times 2 \times 2$ vzorkami. Všimnime si reťazi v strednej vrstve, ktorá je naznačená sivo. Reťaz sa vinie kľukato ako schodište. Podobne je to u spodnej čierne značenej vrstvy, ktorá sa kryje s čiastočne kreslenou prednou vrstvou bielou. Atomom, v ktorom sa sivé „schodište“ obracia, prechádza vždy druhé „schodište“, ktoré stúpa striedavo zpredu dozadu a obrátene. V atome, ktorý leží v strede „schodišta“, obracia sa vždy „schodište“ kolmé, a to striedavo



obr. 10.

alebo dopredu alebo dozadu. K úplnej predstave týchto dvoch „echodíšť“ treba si posunúť bielu pologuľu k čiernej a sivý atom si myslieť ďalej, alebo posunúť čiernu pologuľu k bielej a sivý atom si myslieť bližšie.



obr. 11.

Rozvetvovanie molekulovej reťaze je názornejšie vidieť zo schémy na obr. 11. Je to mierne šikmý pohľad nadol na $2 \times 2 \times 2$ priestorové vzorky v polohe $P4_122_1$. Pre jednoduchosť sú atomy telúru kreslené so zaokrúhleným parametrom $x=0$. Atomy kyslíka treba si myslieť v prostriedku priamych čiar, ktoré znázorňujú väzby medzi telúrami. Vernejší model kryštálovej štruktúry TeO_2 získame, keď si schému predstavíme z motúza. Napätím motúza sa vychýlia atomy telúru zo zidealizovanej polohy vo smere zodpovedajúcom skutočnosti. Väzby, ktoré sú zidealizované priamkou, dostanú patričné zalomenie, keď si v motúzovom modeli naznačíme odpudivé sily medzi najbližšími kyslíkmi napr. vystužujúcimi kolíkmi.

V kryštale kysličníka telúricitého sa priestorove rozvetvuje reťaz kovalentne viazaných atomov tak, že celý kryštál môžeme považovať za jedinú, a to ešte nedostavanú molekulu.

Súhrn.

Kysličník telúricitý pripravený kryštalizáciou z roztoku H_2SO_4 alebo tavením bol skúmaný metódou otáčajúceho sa kryštálu, za použitia žiarenia $CuK\alpha$. Priestorová vzorka, ktorá obsahuje 4 molekuly, je štvorcová a má rozmery $a = 4,796 \text{ \AA}$ a $c = 7,594 \text{ \AA}$. Priestorová grupa je $D_4^1 - P4_12_12$ alebo $D_4^8 - P4_32_12$. Parametre telúru sú $x=y=0,030$, $z=0$, parametre kyslíka $x=0,177$, $y=0,227$, $z=0,217$. Mriežku tvorí priestorove rozvetvená reťaz kovalentne viazaných atomov.

*Ústavy fyzikálnej chémie
Masarykovej univerzity v Brne
a Slovenskej vysokej školy technickej
v Bratislave.*

Summary.

Crystal structure of tellurium dioxide. Tellurium dioxide prepared by crystallisation from a sulphuric acid solution or by fusion was examined by the method of a rotating crystal using $CuK\alpha$ radiation. The tetragonal cell unit contains four molecules. The sizes of it have been found to be $a = 4,796 \text{ \AA}$ and $c = 7,594 \text{ \AA}$. The space group is $D_4^1 - P4_12_12$ or $D_4^8 - P4_32_12$. The parameters of tellurium atom are $x=y=0,030$, $z=0$, the of oxygen atom $x=0,177$, $y=0,227$, $z=0,217$. The lattice is formed by a three-dimensional covalent chain of atoms.

*Institutes of Physical Chemistry
on the Masaryk University, Brno,
and on the Slovak High Technical
College, Bratislava.*

Literatúra.

1. V. M. Goldschmidt, Strukturbericht 1, 211 (1931). 2. A. Šimek—H. Kadleová, Rec. trav. chim. 46, 608 (1925). Spisy přír. fak. Mas. univ. č. 61

(1925). 3. A. Šafařík, Akad. Ber: Wien 47, 246 (1863): 4: J. W. Mellor, A comprehensive treatise in inorg. and theor. chemistry, XI, London 1951. 5. K. Vrba, Z. Krist. 19, 1 (1891). 6. A. Šimek—B. Stehlík, Collection 2, 304 (1930). 7. A. Šimek—B. Stehlík, Collection 2, 447 (1930). 8. B. Brauner, J. Ch. Soc. 59, 238 (1891). 9. Internat. Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, II, Berlin 1935. 10. K. Lonsdale, Structure factor tables, Londýn 1936. 11. L. Pauling—M. L. Huggins, Z. Krist. 87, 205 (1943). 12. E. G. Cox, Annual Reports Progr. Chem. 34, 160, (1938). 13. W. Nieuwenkamp, Z. Krist. 92, 82 (1935).

Koordinácia jednomocných alkoholov k vodíkovému atomu u poloacetálového hydroxyly

BLAHOŠLAV STEHLÍK

Trstinová blana v Úhlovom osmometri indikuje molekulové slúčeniny alkoholických alebo neredukujúcich cukrov s takým počtom jednomocných alkoholov, ktorý sa rovná počtu hydroxylových skupín v molekule cukru. Napr. na manit pripadá 6 alkoholov, na sacharózu 8. Každý hydroxylový vodík aduje teda jeden alkohol.¹⁾

Na molekulu glukózy sa aduje 5 primárnych i terciárnych butanolov alebo primárnych i sekundárnych propanolov. Pri aldehydickej formulácii glukózy by sme očakávali číslo $5 + 1 = 6$, pretože i aldehydická skupina má schopnosť adovať 1 jednomocný alkohol, ako ukázal V. Kellö.²⁾ Pri alkylénoxydovej formulácii má glukóza 5 hydroxylov. Tejto forme teda nasvedčuje pozorovanie. Keďže sa v roztoku glukózy predpokladá tautomerná rovnováha obidvoch foriem, vidno, že aldehydická forma môže byť prítomná iba v takom malom množstve, ktoré leží v medziach pozorovacích chýb osmotického metódy.

Na rozdiel od vyšších alkoholov aduje sa však ku glukóze 6 etanolov alebo 7 metanolov. To možno vysvetliť tak, že jeden z piatich hydroxylov má schopnosť koordinovať rôzny počet rôznych alkoholov, totiž 3 metanoly, 2 etanoly alebo 1 vyšší alkohol. Túto schopnosť možno pripísať vodíku v poloacetálovom hydroxyle. Je tu istá analogia s koordinačnou schopnosťou karboxylového vodíka napr. u kyseliny aminooctovej, ktorá podľa A. Tkáča³⁾ tvorí molekulové slúčeniny s $2 + 3 = 5$ metanolmi, $2 + 2 = 4$ etanolmi i propanolmi alebo s $2 + 1 = 3$ butanolmi. Zatiaľ čo vodíky aminovej skupiny adujú po jednom alkohole, koordinujú sa ku karboxylovému vodíku 3 metanoly, 2 etanoly i propanoly alebo 1 butanol.

Podobne je tomu u maltózy. Trstinová blana indikuje jej molekulovú slúčeninu s 10 metanolmi, 9 etanolmi alebo 8 butanolmi. Maltóza teda obsahuje 7 alkoholických hydroxylov, ktoré