

K ŠTRUKTÚRE KYSLÍKATÝCH ANIÓNOV

BLAHOSLAV STEHLÍK

Vojenská technická akademie v Brně

PRIŠLO DO REDAKCIE 13. II. 1952

Porada o teórii chemickej štruktúry v organickej chémii, konaná vlni na Akadémii vied SSSR, vydala výzvu [1] na preskúmanie otázok chemickej štruktúry a na vykorenenie chybných koncepcií rezonancie a mezomérie. Keďže sa v prvej publikácii [2] o hydratácii aniónov SO_4^{2-} a NO_3^- , zistenej osmometrickou metódou, použil výklad mezomérie, aby sa vysvetlila súmernosť týchto iónov pozorovaná röntgenometricky, preskúmalo sa teraz niekoľko ďalších kyslíkatých aniónov, aby sa získal širší pokusný základ pre ujasnenie teoretického náhľadu.

1. Diferenciálna metóda

V spomenutej práci sa ukázalo, že trstinové číslo silného elektrolytu je súčtom trstinových čísel jeho iónov. Pretože sa odôvodnilo, že Cl^- má trstinové číslo 0, trstinové číslo katiónu je totožné s trstinovým číslom príslušného chloridu. Trstinové číslo aniónu sa teda vypočíta tak, že od trstinového čísla silného elektrolytu sa odpočíta trstinové číslo príslušného chloridu.

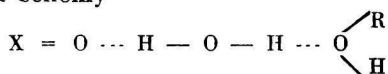
Meranie trstinových čísel kovových solí je sťažené tým, že trstinové čísla kovových katiónov sú pomerne veľké a nie sú číslami celistvými [3]. Neskoršou prácou o vytieraní trstinového čísla tým spôsobom, že sa do valca dá iný vhodný roztok [4], otvorila sa možnosť merať samotné trstinové číslo aniónu. Do valca dáme roztok chloridu toho kovu, ktorého soľ miešame v blane s alkoholom. Pokus usporiadame tak, aby koncentrácia katiónu v blane a vo valci bola rovnaká. Tým sa dosiahne, že z trstinového čísla soli sa vytrie tá časť, ktorá zodpovedá trstinovému číslu katiónu, a tak sa priamo namerá samotné trstinové číslo aniónu.

Správnosť tejto diferenciálnej metódy sa potvrdila pokusmi s Na_2SO_4 a s NaNO_3 , pri ktorých sa dal do valca roztok NaCl . Pre anióny SO_4^{2-} a NO_3^- sa takto našla hodnota $x = 2$ v shode s predošlým meraním. Podobne sa pokusom s Na_2CO_3 v blane a s NaCl vo valci našlo trstinové číslo $x = 1$, ktoré súhlasí s rozdielom trstinového čísla Na_2CO_3 $x = 10$ a dvojnásobku trstinového čísla NaCl $x = 4,5$, lebo $10 - 2 \cdot 4,5 = 1$. Konečne sa správnosť diferenciálnej metódy potvrdila ešte na anióne ClO_4^- . Pokusom s NaClO_4 v blane a s NaCl vo valci sa našlo $x = 6$ pre butanol a etanol a $x = 9$ pre metanol. To súhlasí s rozdielom trstinových čísel HClO_4 a HCl , nameraných zvyčajnou metódou: $x = 9 - 3 = 6$ pre butanol, $x = 10 - 4 = 6$ pre etanol a $x = 15 - 6 = 9$ pre metanol.

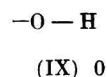
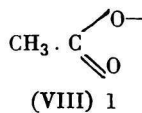
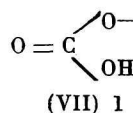
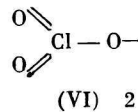
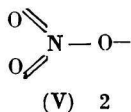
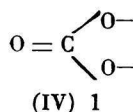
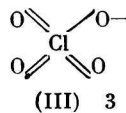
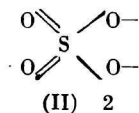
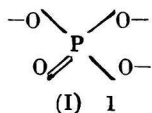
II. Výsledky meraní

Trstinové čísla $\text{ClO}_4' \ x = 6$ a 9 ukazujú najväčším spoločným deliteľom na 3 molekuly hydratovanej vody. Podobne trstinové čísla $\text{ClO}_3' \ x = 4$ a 6 ukazujú na 2 molekuly vody. Trstinové čísla PO_4''' , CO_3'' a $\text{CH}_3\text{COO}'$ majú hodnotu $x = 1$, ktorá ukazuje na 1 molekulu hydratovanej vody. Trstinové číslo $\text{HCO}_3' \ x = 2$ možno rozdeliť na 2 jednotky, z ktorých jedna ukazuje na hydroxyl a druhá na 1 molekulu hydratovanej vody. Anión OH' má $x = 0$ a teda sa nehydratuje.

Trstinové čísla kyslíkatých aniónov si vysvetľujeme tak, že v molekulovej slúčenine indikovanej trstinovou blanou alkoholy sa koordinujú k vodíku vody, ktorej druhý vodík vytvára mostík ku kyslíkovému atómu aniónu podľa schémy

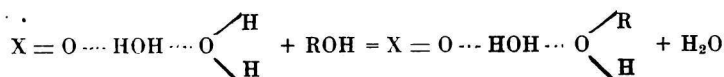


Ktoré kyslíky sa hydratujú? Porovnajme nájdené trstinové čísla s klasickými vzorcami aniónov:



Vidíme, že počet hydratovaných molekúl vody súhlasí s počtom tých atómov kyslíka, ktoré sa podľa klasického vzorca viažu dvojitou väzbou a nenesú elektrický náboj.

Pripomeňme ešte, že osmometricky zistený počet molekúl vody hydratovaných k aniónu je podstatne menší ako hydratačné čísla, ktoré zisťoval J. B a b o r o v s k ý [5] z elektrolytického prevodu. Je to celkom prirodzené, keď molekulová slúčenina, indikovaná trstinovou blanou, vzniká, ako sa prv vysvetlilo [6], tým spôsobom, že sa alkoholom nahrádza voda, ktorá sa viaže k polárne kladnému vodíku skúmanej slúčeniny kyslíkom, nie však voda, ktorá sa viaže vodíkom.



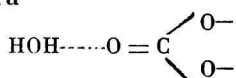
Okrem vody, ktorá sa k aniónu viaže vodíkovým mostíkom, prenáša sa elektrolyticky aj ďalšia voda, ktorá sa k nej koordinuje. Počet molekúl vody prenášaných elektrolyticky je preto väčší ako počet osmometricky zistených molekúl vody viazaných k aniónu vodíkom.

III. Diskusia

Pri kyslíkatých aniónoch sa osmometricky potvrdili klasické vzorce s kyslíkmi buď nenabitými a viazanými dvojitou väzbou, buď nabitými a viazanými jednoduchou väzbou.

Naproti tomu röntgenometrické skúmanie kryštálov ukázalo, že anióny PO_4''' , SO_4'' a ClO_4' majú štvorstenovú súmernosť, NO_3' a CO_3'' majú usporiadanie rovnostranného trojuholníka, ClO_3' má tvar pravidelného trojbokého ihlana s chlóróm na vrchole a že v karboxylovom anióne sú obidva kyslíky od uhlíka rovnako vzdialené [7]. V každom z uvedených aniónov sú teda všetky kyslíky rovnocenné, a preto aj rovnakým spôsobom viazané k nekovovému prvku.

Ako vysvetlíme toto rozdielne chovanie sa aniónu vo vodnom roztoku a v kryštále? Uvažujme napr. o anióne CO_3'' . Vo vodnom roztoku sa hydratuje a má štruktúru

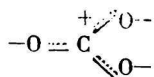


V kryštále, kde anión nie je hydratovaný, sú všetky tri kyslíky rovnocenné a viažu sa teda k uhlíku rovnakým spôsobom. Podľa elektrónovej teórie založenej A. M. B e r k e n g e j m o m sa vytvára chemická väzba medzi dvoma atómami párom valenčných elektrónov, ktoré obiehajú okolo obidvoch jadier. Keď v anióne CO_3'' má každý z troch kyslíkov 1 pár elektrónov σ spoločný s uhlíkom, kde sa môže umiestiť zvyšný pár elektrónov π ? Vo vodnom roztoku bude obiehať okolo uhlíka a toho kyslíka, ktorý sa hydratuje, pretože je priťahovaný polarne kladným vodíkom, ktorý tvorí mostík medzi kyslíkom aniónu a vodou. Hydratácia spôsobila, že kyslíky aniónu nie sú rovnocenné, a tak rozhodla o umiestení páru elektrónov π .

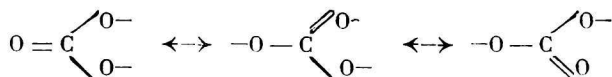
Ako je to však v kryštáli, kde sa anión nehydratuje? Pár elektrónov π by mohol obiehať okolo uhlíka a jedného z troch celkom rovnakých kyslíkov iba vtedy, keby sa pre tento jeden kyslík mohol rozhodnúť zo slobodnej vôle. Keďže niečo také je s materialistického hľadiska nemysliteľné, je nevyhnutné, aby obiehal okolo uhlíka a všetkých troch kyslíkov s rovnakou pravdepodobnosťou, t. j. tak, že vznikne elektrónový oblak s trojskrutnou osou súmernosti. Súmernosť elektrónového oblaku sa dosiahne tým, že vzhľadom na jednotlivé kyslíky sa pravidelne mení poloha páru elektrónov a tak sa vlastne mení poloha dvojitej väzby. Na štruktúru CO_3'' sa treba pozeráť dialekticky tak, že elektrónová štruktúra sa stále mení takým striedaním dvojitej väzby medzi uhlíkom a každým z troch kyslíkov, že vznikne jediná štruktúra so zvláštnym typom väzby.

Takáto predstava nie je v rozpore s učením A. M. Butlerova, že v molekule jestvuje určitý poriadok väzby medzi atómami, ba naopak konkretizuje hĺbkou jeho myšlienok o molekule ako složitej dynamickej sústave, o ktorej píše: „V terajšej dobe sa pozeráme na chemickú slúčeninu nie ako na niečo mŕtveho, nepohyblivého, ale predstavujeme si, že je obdarená stálym pohybom, zatvoreným v jej najdrobnejších čiastočkách, ktorých špeciálne vzájomné pomery podliehajú neustálym premenám, ktoré sa pritom sčítajú na istý stály stredný výsledok” [8].

Uvedená predstava sa opisuje v literatúre rôznymi spôsobmi. Podľa náhľadu M. A. Ilinského o rozštiepnutí chemickej väzby môžeme štruktúru CO_3'' vyjadriť súmerným vzorcom



kde si kladný náboj uvedený pri uhlíku treba myslieť rovnomerne rozdelený na všetky tri kyslíky. To isté vyjadruje trojica vzorcov



na ktorú sa podľa teórie C. K. Ingolda treba pozeráť tak, že skutočná štruktúra nezodpovedá nijakému z týchto vzorcov, ale leží medzi nimi. L. Pauling [7] opisuje kinetický vznik tejto štruktúry teóriou rezonancie. Skutočná štruktúra vzniká striedaním jednoduchých a dvojítých väzieb, ktoré sa vymieňajú tak rýchle, že jadrá atómov nestačia sledovať tieto zmeny a ušľachťujú sa vo vzdialenostiach, zodpovedajúcich priemernej hodnote väzby.

Ťažkosť svojej metódy vidí L. Pauling v tom, že niet metódy, ktorou by sa jednotlivé elektrónové štruktúry dali pokusne zistiť. Objav takejto metódy možno však vidieť v hydratácii, pozorovanej osmometricky. Keď anión CO_3'' prejde z kryštálu do vodného roztoku, hydratuje sa a pritom zmení svoju štruktúru tak, že poloha dvojitej väzby sa ustáli účinkom vodíka, tvoriaceho mostík.

Treba podčiarknuť, že hydratácia jedného kyslíka v CO_3'' nie je zapríčinená jeho odlišnosťou od druhých dvoch kyslíkov, ale naopak, že hydratáciou aniónu sa odliší jeden z troch kyslíkov tým, že sa zabrzdí pravidelné striedanie dvojitej väzby, ktorá sa umiesti medzi uhlík a hydratovaný kyslík. Hydratácia, ktorú si predstavujeme ako elektrostatické priťahovanie sa aniónu a vody, spôsobuje zmenu v elektrónovej štruktúre aniónu. Táto predstava je konkrétnym príkladom učenia M. A. Butlerova o pohybe v molekule, že „to, čo nazývame dejom chemického slučovania sa, je zmena v stave tohto pohybu”.

Možno tiež usudzovať obrátene takto: Keď vo vodnom roztoku majú kyslíkaté anióny klasickú štruktúru, potom ich súmernejšia štruk-

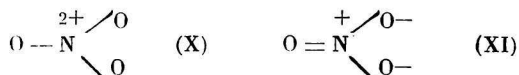
túra v kryštále vzniká premenou tejto štruktúry. Preto možno vidieť prínos osmometrickej metódy v tom, že určuje elektrónové štruktúry, ktorých striedaním vzniká štruktúra nehydratovaného aniónu.

Tak ako sme vysvetlili vznik štruktúry CO_3^{2-} striedaním troch elektrónových štruktúr (IV), môžeme podobne vysvetliť, že štruktúra karboxylového aniónu vzniká striedaním dvoch elektrónových štruktúr (VIII), NO_3^- a ClO_3^- troch (V) a (VI), PO_4^{3-} a ClO_4^- štyroch (I) a (III) a konečne SO_4^{2-} šiestich (II).

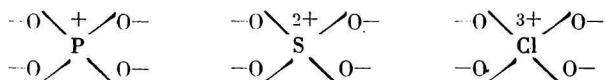
Elektrónové štruktúry, ktorých striedaním vzniká výsledná štruktúra aniónu, správajú sa klasickými pravidlami o mocenstve prvkov. Opísanú kinetickú predstavu o vzniku štruktúry kyslíkatých aniónov možno pokladať za vývojové rozvinutie klasických vzorcov, založených na mocenstve prvkov, ktorého význam opisuje V. V. Markovnikov týmito slovami: „Butlerov považuje mocenstvo za základný princíp, na ktorom sa zakladajú všetky úsudky o chemickej stavbe.“

Keď sme uviedli súhlas so základnými princípmi Paulingovej teórie, musíme aj upozorniť, prečo sa táto teória pri svojom rozvinutí stala nie iba neplodnou, ale priam škodlivou pre vývoj teórie chemickej stavby. Stroskotala preto, že majúci na zreteli obrovskú rýchlosť, s ktorou sa v molekule striedajú elektrónové štruktúry, utonula v pochybách o možnosti nájsť metódu, ktorou by sa elektrónové štruktúry dali pokusne zistiť. Preto prijala pravidlá oktetovej teórie G. N. Lewisa ako dogmu, povýšila ich na absolútnu zákonitosť, namiesto ozajstného skúmania štruktúry stípla na špekulatívnom zostavovaní vzorcov a tak sklízla na scestie idealizmu.

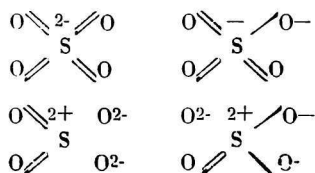
Keď napr. súmerný vzorec (X) s formálnym znamienkom na dusíku nezodpovedal vzdialenostiam jadier atómov spojených jednoduchou väzbou, pripojily sa ešte tri formy (XI) so štvorväzbovým dusíkom, aby sa zmenšil spomenutý nesúhlas so skutočnosťou.



Keď pri vzorcoch



prišla oktetová teória do neprekonateľného rozporu s pozorovanými vzdialenosťami jadier, hľadala sa záchrana vo vymýšľaní všetkých rezonančných vzorcov ako



Takéto hračkárenie s čiarkami a formálnymi nábojmi nemohlo spôsobiť nič iného ako odviesť pomýlených pracovníkov od ozajstného skúmania skutočnosti a hatiť tak vývoj teórie chemickej stavby.

IV. Pokusná časť

Aby sa pri meraní trstinového čísla aniónu diferenciálnou metódou mohol používať stále ten istý roztok chloridu vo valci, treba pripravovať smesi pre plnenie blany tak, aby koncentrácia soli v smesi bola konštantná. Objasníme to na príklade.

Do 2 cm³ m/2 Na₂SO₄ sa pridávalo postupne 0, 2, 4, 6, 8 a 12 cm³ m/2 butanolu a smes sa doplnila vždy vodou na celkový objem 16 cm³. V smesiach pripadalo na 1 molekulu Na₂SO₄ postupne 0, 1, 2, 3, 4 a 6 molekúl butanolu. Keďže roztok m/2 Na₂SO₄ sa zriedil osem ráz, t. j. na m/16 čiže m/8, dával sa do valca roztok NaCl o rovnakej koncentrácii, t. j. m/8. Zlom na diagrame ukazuje trstinové číslo SO₄^{''} x = 2.

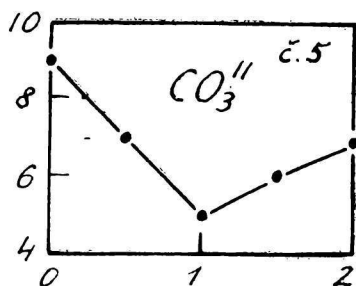
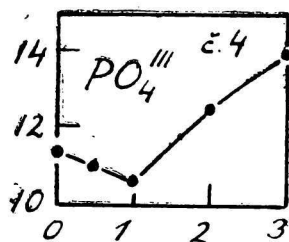
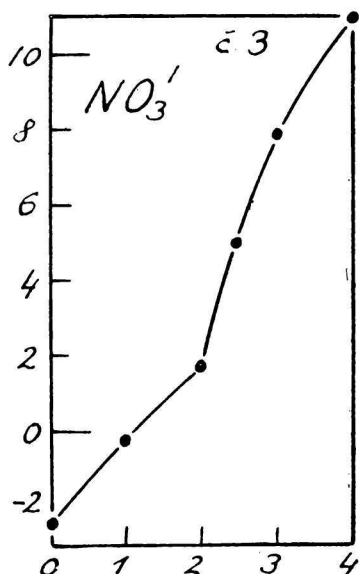
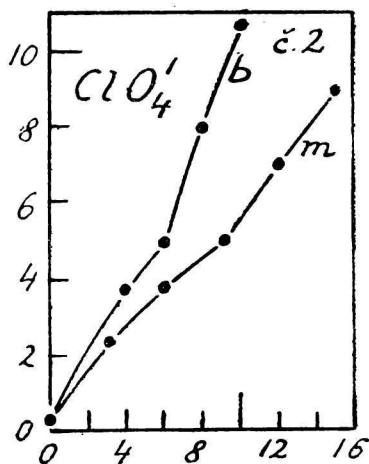
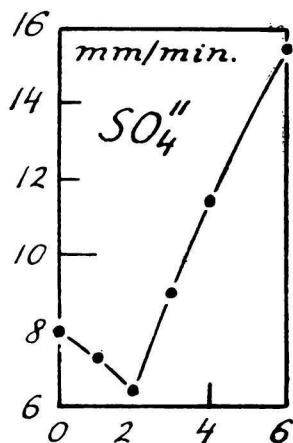
Keďže krivky v diagramoch pre soli jednosýtnych kyselín stále stúpajú, nie je zlom čiary dost' nápadný. Aby sa dosiahly krivky, ktoré by klesaly k zlomu a potom stúpaly, používal sa pri dopĺňovaní smesi na konštantný objem namiesto vody roztok 1-3-butandiolu, ktorý spôsobuje približne rovnakú (trocha menšiu) rýchlosť osmózy a pritom nepôsobí nijako rušivo, pretože má trstinové číslo 0. Objasníme to na príklade.

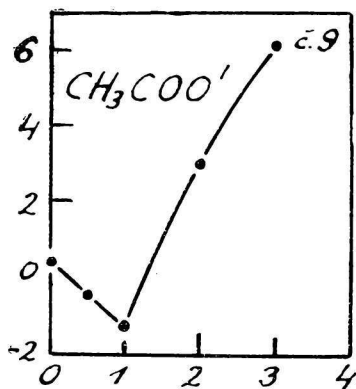
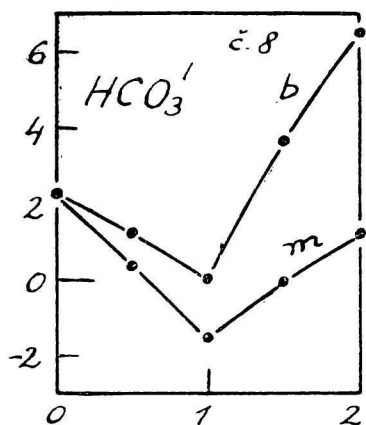
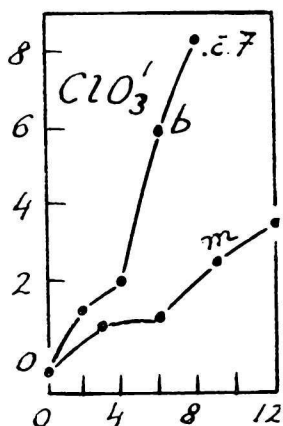
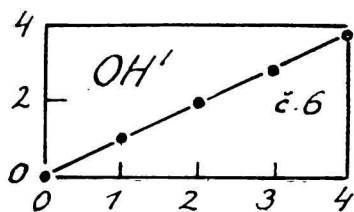
Do 1 cm³ m/1 CH₃COONa sa pridávalo postupne 0, 2, 4, 6 a 8 cm³ m/2 butanolu a doplnilo sa vždy 2% roztokom 1-3-butandiolu na celkový objem 10 cm³. Na 1 molekulu CH₃COONa pripadalo postupne 0, 1, 2, 3 a 4 molekúl butanolu. Keďže sa roztok m/1 CH₃COOH zriedil 10x na m/10, dával sa do valca roztok m/10 NaCl.

Tab. 1

č.	alkohol	m	diol o/o	soli	m	m'	NaCl m''	x
1	butanol	1/2	0	Na ₂ SO ₄	1/8	1/16	1/8	2
2	butanol	1/2	0	NaClO ₄	1/4	1/25	1/25	6
	etanol	1	0	"	1/4	2/25	2/25	6
	metanol	2	0	"	1/4	4/25	4/25	9
3	butanol	1/2	0	NaNO ₃	1/2	1/8	1/8	2
4	butanol	1/2	0	Na ₃ PO ₄	1/10	1/30	1/10	1
5	butanol	1/2	3	Na ₂ CO ₃	1/2	1/20	1/10	1
6	butanol	1/2	3	NaOH	1	1/5	1/5	0
7	butanol	1/2	0	NaClO ₃	1/4	1/20	1/20	4
	metanol	2	0	"	1/4	1/20	1/20	6
8	butanol	1/2	2	NaHCO ₃	1	1/10	1/10	2
	metanol	2	2	"	1	1/10	1/10	2
9	butanol	1/2	3	CH ₃ 'OOH	1	1/10	1/10	1

Tab. 1 shrnuje výsledky meraní diferenciálnou metódou. Za číslom obrázku sa tu uvádzajú najprv roztoky použité pri miešaní smesí, ktorými sa plnila blana: molarita alkoholu, percentuálna koncentrácia 1-3-butandiolu a molarita soli. Ďalej sa uvádza molarita solí v smesi m' , potom molarita NaCl vo valci m'' a napokon trstinové číslo amiónu, ktoré je zrejmé z diagramu.





Na osi poradnic rýchlosť osmózy v mm/min.
Na osi úsečiek počet molekúl alkoholu pripadajúcich na 1 uvedený anión.
Miešanie smesi podľa tab. 1.

Tab. 2

m	A	m	B	A:B	x
1/2	butanol	1/2	HClO ₄	9:1	9
1	etanol	1/8	„	5:4	10
2	metanol	1/8	„	15:16	15
1/2	butanol	1/20	Na ₂ CO ₃	1:1	10

Tab. 2 shrnuje výsledky meraní zvyčajnou metódou. Uvádza sa tu molarita alkoholu a skúmanej látky, objemový pomer roztokov v smesi zodpovedajúcej zlomu na diagrame a napokon nájdené trstinové číslo.

С у х р н

Na meranie trstinového čísla aniónu sa našla diferenciálna metóda, pri ktorej sa blana plní smesami skúmanej látky a alkoholu a ponára sa do roztoku chloridu, ktorý má rovnaký katión v rovnakej koncentrácii ako soľ v blane.

Z trstinových čísel sa usúdilo na počet molekúl vody, ktoré hydratuje anión tým spôsobom, že vodík vody tvorí mostík ku kyslíku aniónu. Počet takýchto molekúl vody súhlasí s počtom kyslíkov, ktoré sa v anióne viažu podľa klasického vzorca dvojitou väzbou a nenesú elektrický náboj.

Súmernosť bezvodých aniónov v kryštáloch sa vysvetlila predstavou štruktúry, ktorá vzniká pravidelným striedaním jednoduchých a dvojitých väzieb a zodpovedá tak náhľadu A. M. Butlerova na stavbu molekuly ako dynamickú sústavu a na mocnosť ako na základný princíp stavby. Použitie pravidiel Lewisovej oktetovej teórie v Paulingovej rezonančnej teórii sa označilo za idealistické a odmietlo sa.

К строению кислородных анионов

Благослав Стеглик

Военно-техническая академия в Брно

В ы в о д ы

Для измерения камышового числа найден дифференциальный способ, при котором перепонку выполняют смесями исследуемого вещества и спирта, и погружают в раствор хлорида, у которого одинаковый катион в такой же концентрации как у соли в перепонке.

По камышовым числам можно судить о числе молекул воды, которое гидратирует анион так, что водород воды образует водородную связь с кислородом аниона. Число молекул воды отвечает числу атомов кислорода которые в анионе связаны по классическому образцу двойной связью и у которых нет электрического заряда.

Симметрия безводных анионов в кристаллах объясняется представлением структуры, которая происходит правильным чередованием простых и двойных связей и отвечает взгляду А. М. Бутлерова на строение молекул как динамическую систему и на валентность как основной принцип строения. Применение правил теории октетов обозначается идеалистическим и отвергается.

Получено в Редакцию 13 февраля 1952-г.

ZUR STRUKTUR DER SAUERSTOFFARTIGER ANIONEN

BLAHOŠLAV STEHLÍK

Militärische technische Akademie in Brünn

Zusammenfassung

Für die Messung der Schilfnummer des Anions wurde eine Differenzialmethode gefunden, bei der die Membrane mit Mischungen des geprüften Stoffes und des Alkohols gefüllt und in eine den gleichen Kation in der gleichen Konzentration enthaltenden Chloridlösung untergetaucht wird.

Aus den Schilfnummern wurde auf die Anzahl der Wassermoleküle geurteilt, die das Anion in solcher Weise hydratiert, dass eine Wasserstoffbrücke vom Wasser zum Sauerstoff des Anions gebildet wird. Die Anzahl solcher Wassermoleküle stimmt mit der Anzahl der nach der klassischen Formel mit einer Doppelbindung gebundenen und keine elektrische Ladung tragenden Sauerstoffatomen überein.

Die Symmetrie der wasserfreien Anionen im Kristallzustande wurde durch eine solche Struktur aufgefasst, die durch eine regelmässige Abwechslung der Einfach- und Doppelbindungen entsteht und die den Butlerov's Anschauungen auf die Molekülstruktur als ein dynamisches System und auf die Wertigkeit als einen gründlichen Bauprinzip entspricht. Die Benützung der Lewis's Oktetttheorieregeln in der Pauling's Resonanztheorie wurde als idealistisch bezeichnet und deswegen abgelehnt.

In die Redaktion eingelangt den 13. II. 1952

LITERATURA

1. Ž. fiz. chim. 20, 988 (1951).
2. Liška M., Stehlík B., Tkáč A., Chem. zvesti 5, 31 (1951).
3. Janok J., Chem. zvesti 4, 296 (1950).
4. Stehlík B., Chem. zvesti 6 (1952).
5. Baborovský J., Collection 1, 315 (1929).
6. Stehlík B., Tkáč A., Collection 14, 10 (1949).
7. Pauling L., *Priroda chimičeskoj svjazi*, Moskva 1947.
8. Tatevskij V. M., Vestn. Moskov. Univ. 1951, 53.