

in the carboxyl hydrogen is closed to the nitrogen atom by a chelate ring with six or seven members respectively.

Received January 18, 1950.

*Institute of Physical Chemistry,
Slovak Technical University,
Bratislava.*

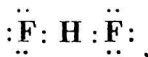
Literatúra:

1. J. Wyman Jr., Chem. Rev. 19, 213 (1936).
2. G. Devoto, Gazz. Chim. Ital. 60, 520 (1930); 61, 897 (1931); 63, 50 (1933); 64, 76 (1934).
3. J. T. Edsall — A. A. Blanchard, J. Amer. Chem. Soc. 55, 2337 (1933).
4. A. Neuberger, Biochem. J. 30, 2085 (1936).
5. B. Stehlík — A. Tkáč — N. Lišková, Chem. zvesti 4, 53. (1950).
6. A. Tkáč, Chem. listy 42, 169 (1948).
7. L. Hunter, J. Chem. Soc. 1945, 806.
8. B. Stehlík, Chem. zvesti 3, 325 (1949).
9. J. Wyman Jr. — T. L. McMeekin, J. Amer. Chem. Soc. 55, 8 (1933).
10. A. Becher, Ber. 14, 1028 (1881).
11. E. P. Cook, Ber. 30, 296 (1897).
12. J. K. Wood, J. Chem. Soc. 105, 1988 (1914).

Osmometrická štúdia kyslého fluoridu amónneho

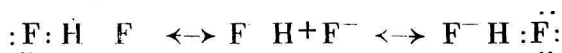
BLAHOŠLAV STEHLÍK a MIROSLAV LIŠKA

Najjednoduchším príkladom vodíkového mostíka je komplexný anión kyslých fluoridov $(\text{FHF})^-$. Pôvodný názor W. M. Latimera a W. H. Rodenbusha,¹⁾ založený na oktetovej teórii, podľa ktorého sa F^- viaže k HF voľným elektrónovým párom a má štruktúru



sa už teraz opustil, lebo vodík, ktorý má iba jeden stály elektrónový okruh, môže, ako upozornil L. Pauling,²⁾ tvoriť iba jednu kovalentnú väzbu.

Pretože polovičná vzdialenosť oboch F v NH_4HF_2 je podľa röntgenometrického výskumu L. Helmholtza a Royera³⁾ 1,16 Å a leží teda medzi hodnotou 1,33 Å, nameranou pre polomer F^- v iónovej mriežke KF a hodnotou 0,72 Å, nameranou pre kovalentne viazaný F vo fluóre, vidno, že ide o iónový komplex, ktorý vplyvom polarizačného účinku H^+ na F^- rezonuje s kovalentnými formami:

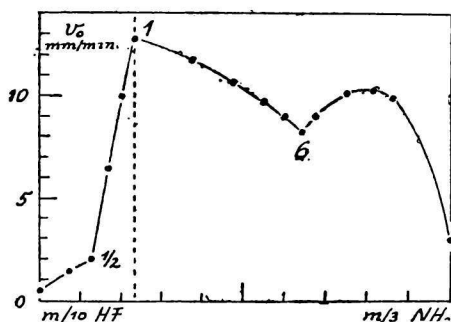


A. M. Buswell, R. L. Mayo a W. H. Rodebush⁴⁾ si všimli, že absorpčná čiara KHF_2 v infračervenom spektre pri 2670 cm^{-1} je dubletom, a z toho usudzuje, že medzi obidvoma jadrami F sú dve potenciálne minimá, medzi ktorými môže protón oscilovať. G. Glockner a G. E. Evans⁵⁾ použili hodnotu $0,92 \text{ \AA}$ pre vzdialenosť jadier v plynnom monomérom HF nameranú spektroskopicky G. Herzbergom⁶⁾ a vypočítali, že vzdialenosť mínim od stredu komplexného iónu je $0,26 \text{ \AA}$. Komplex je však v kryštalovej mriežke značne ovplyvnený Coulombovými silami koordinovaných katiónov, ako upozorňuje W. G. Palmer.⁷⁾

K doteraz nedoriešenej otázke, či protón leží v prostriedku medzi jadrami fluórov, alebo je bližšie k jednému z nich, poznamenáva L. Pauling:⁸⁾ Pôsobenie dvoch F^- na protón sa môže kombinovať tak, že vznikne jediné potenciálne minimum v strede iónu. A keby to tak nebolo, potom potenciálny vrch medzi dvoma minimami bude taký malý, že sa medzi nimi môže protón ľahko pohybovať.

Výsledky meraní

V diagrame pre smesi čpavku s kyselinou fluorovodíkovou (obr. 1.) pozorujeme tri zlomy, a to pri pomeroch 6:1, 1:1 a 1:2. Zatiaľ čo prvý a tretí zlom je ako zvyčajne obrátený nadol, prostredný je obrátený nahor. Keď si podľa tohto zlomu, ktorý charakterizuje osobitnú rýchlosť osmózy fluoridu amónneho,



Obraz 1.

rozdelíme diagram na dve časti, máme dva diagramy zvyčajného tvaru so zlomami, ktorými sa indikujú molekulové slúčeniny. Zlom v pravej časti indikuje anomálnu amónnu soľ $\text{HF} \cdot 6\text{NH}_3$, zlom v ľavej časti kyslý fluorid amónny NH_4HF_2 .

Anomálna soľ $\text{HF} \cdot 6\text{NH}_3$ je vodíkový ión koordinovaný 6 molekulami NH_3 . Hľadanie príčiny, prečo pri podobnom pokuse

s HCl sa prejavilo odlišné slozenie anomálnej soli $\text{HCl}\cdot 4\text{NH}_3$,⁹⁾ prenecháme neskoršiemu výskumu.

Kyselina fluorovodíková je slabá kyselina, ktorá v zriedenom roztoku jestvuje prevážne v molekulách HF. S tým súhlasia nájdené trstinové čísla, totiž 3 pre metanol a 2 pre vyššie alkoholy. Nesúmeriteľnosť obidvoch čísel ukazuje na 1 koordinačné centrum v molekule.

Normálny fluorid amónny NH_4F má tie isté trstinové čísla ako NH_4Cl ⁹⁾ totiž 2 pre butanol a 3 pre nižšie alkoholy. Potvrďuje sa tým, že ión NH_4 má jeden vodík, ktorý je adičným centrom pre alkoholy, silne polárny, na rozdiel troch ostatných, a že je to teda amóniakát vodíkového iónu.

Kyslý fluorid amónny NH_4HF_2 disociuje vo vodnom roztoku na NH_4 a komplexné anióny $(\text{FHF})^-$. Keď od nájdených trstinových čísel NH_4HF_2 (tab. I) odpočítame trstinové čísla NH_4F , ktoré sú trstinovými číslami iónu NH_4 , potom na anión $(\text{FHF})^-$ pripadajú zvyšky trstinových čísel 4 pre metanol a 2 pre vyššie alkoholy.

H^+ koordinovaný dvoma F^- koordinuje ešte 4 kyslíky metanolov. Dovedna sa k nemu koordinuje 6 atómov. K samotnému H^+ , ako ukázaly pokusy s HCl ¹⁰⁾ sa koordinuje 6 metanolov. Keď v ióne $(\text{FHF})^-$ zaujaly fluóry dve koordinačné miesta, potom sa 4 zvyšné miesta dopĺňujú alkoholmi.

Pretože k H^+ sa koordinujú 4 etanoly i propanoly, zostávajú v $(\text{FHF})^-$ pre tieto alkoholy iba 2 miesta.

Takáto jednoduchá úvaha viedla by k predpokladu, že keď trstinové číslo H^+ pre butanol je 3, bude sa k $(\text{FHF})^-$ adovať iba 1 butanol. V skutočnosti sa však adujú 2.

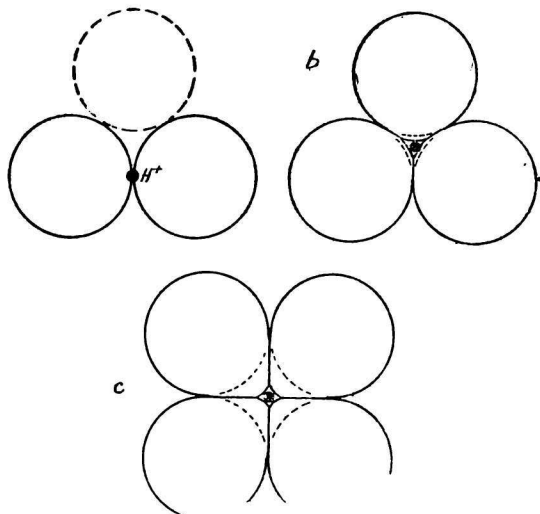
D i s k u s i a.

Vznik molekulových slúčenín indikovaných trstinovou blnou vysvetlili B. Stehlik a A. Tkáč¹¹⁾ tak, že intermolekulové mostíky, ktoré sa podľa L. Huntera¹²⁾ tvoria medzi polárne kladným vodíkom rozpustnej látky a kyslíkom rozpúšťadla, nahrádzujú sa mostíkom medzi rozpustenou látkou a kyslíkom jednomocného alkoholu. Keď k vodíkovému iónu, ktorý sa zvyčajne pokladá za hydróniový ión H_3O^+ , t. j. za hydrát $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{H}^+$, koordinuje sa 3, 4, 6 alkoholov, je zrejme, že ide o koordináciu k protónu a že sa voda nahradila alkoholmi.

Protón priťahuje záporne polárne kyslíky alkoholov. Keby tieto kyslíky mali guľový tvar, mohli by sa koordinovať najviac 2. Tretí by sa pri približovaní zastavil dotykom s prvými dvoma (obr. 2a).

Elektrónové obaly kyslíkových atómov sa však deformujú príťažlivou silou protónu. To umožňuje, aby sa ich okolo protónu zместilo viacej. Koordinácia troch kyslíkov vyžaduje pre-

dĺženie elektrónového obalu vo smere k protónu o 16% polomeru (obr. 2b), štyroch o 22% a konečne šiestich o 41% (obr. 2c). Proti príťažlivosti medzi protónom a kyslíkom pôsobí tepelný pohyb molekúl, ktorý sa uplatňuje tým viac, čím väčšia je molekulová váha alkoholu. Preto má H^+ pre rôzne alkoholy rôzne trstinové čísla.



Obraz 2.

Podobne sa dá vysvetliť koordinácia alkoholov k polárne kladnému vodíku v molekule. Pritom len treba pamätať, že kovalentne viazaný atóm zaujíma jedno koordinačné miesto.

Doterajšie pokusy so štyrmi alkoholmi ukázaly, že počet alkoholov, ktoré sa koordinujú k vodíkovému atómu, sa niekedy mení cez tri čísla (napr. 1, 2, 3 u floroglucínu,¹³ 2, 3, 5 u kyseliny fosforečnej¹⁴), častejšie cez dve čísla (napr. 1, 2 u rezorcínu¹⁵ 2, 3 u kyseliny fluorovodíkovej, 3, 5 u dimetylaloxánu¹⁶), a inokedy sa nemení. V tomto prípade sa koordinuje iba 1 alkohol (napr. u alkoholických cukrov¹⁷) a niekedy iba 3 (napr. u kyseliny šťaveľovej¹⁸). Iba 1 alkohol sa koordinuje vtedy, keď je vodík len slabo polárny a len málo deformuje kyslík. K vodíku medzi dvoma prakticky guľovými atómami sa už tretí nedostane. Iba 3 atómy sa koordinujú vtedy, keď je vodík silne polárny, avšak nie toľko, aby koordinoval 5 metanolov. Požiadavky pri koordinácii 3 a 5 kyslíkov, ktoré sme charakterizovali predĺžením elektrónového obalu o 22 a 41% polomeru, sa totiž značne líšia. Nepozoroval sa dosiaľ prípad, kedy by sa k vodíku koordinovaly iba 2 alkoholy. Táto skúsenosť je dôležitá pri riešení trstinových čísel.

A teraz sa vráťme k iónovému komplexu $(FHF)^-$. Rovnováha medzi odpudivou silou súhlasne nabitých F^- a priťažlivou silou protónu spôsobuje silnú deformácie fluórov. Okolo protónu zostáva miesto pre alkoholy. Silné odpudivé sily medzi obidvoma F^- spôsobujú, že tri atómové jadra v komplexe ležia v priamke. Alkoholy sa môžu potom koordinovať k protónu súmerne podľa tejto priamky, teda alebo 2, alebo 4, ako sa zistilo pokusom. Koordinácia iba 1 alkoholu by mohla nastať len pri zalomenom tvare komplexu. Spomenuté jednoduché očakávanie frstínového čísla 1 pre butanol bolo preto nesprávne.

Vyššia súmernosť zistených molekulových slúčenín alkoholov s $(FHF)^-$ je podmienená súmernosťou komplexného iónu, t. j. súmerným umiestením H^+ medzi obidvoma F^- čo nasvedčuje spomenutému názoru L. Paulinga.

Tabuľka I.

	m.	e.	p.	b.
NH_4HF_2	7	5	5	4
NH_4^+	3	3	3	2
$(FHF)^-$	4	2	2	2

Tabuľka II.

m		A		m		B		A : B	x
$\frac{1}{3}$	NH_3	$\frac{1}{10}$	HF	18:10	6	3:10	3	3:5	$\frac{1}{2}$
2	metanol	$\frac{1}{5}$	HF	3:10	3				
1	etanol	$\frac{1}{10}$		3:10					
$\frac{1}{2}$	propanol	$\frac{1}{10}$		2:5	2				
$\frac{1}{2}$	butanol	$\frac{1}{10}$	„	2:5	2				
1	metanol	$\frac{1}{10}$	NH_4F	3:10	3				
1	etanol	$\frac{1}{10}$		3:10	3				
$\frac{1}{2}$	propanol	$\frac{1}{10}$		3:5	3				
$\frac{1}{2}$	butanol	$\frac{1}{10}$		2:5	2				
1	metanol	$\frac{1}{20}$	NH_4HF_2	7:20	7				
1	etanol	$\frac{1}{20}$		5:20	5				
$\frac{1}{2}$	propanol	$\frac{1}{20}$		5:10	5				
$\frac{1}{2}$	butanol	$\frac{1}{20}$	„	4:10	4				

S ú h r n

Koordinácia (FHF)⁻ 4 metanolmi alebo 2 vyššími alkoholmi sa prediskutovala v súvislosti so štruktúrou tohto komplexu.

Došlo 19. decembra 1949.

Ústav fyzikálnej chémie
Slovenskej vysokej školy technickej
v Bratislave.

S u m m a r y.

B. Stehlik and M. Liška: *An osmometric study of ammonium hydrogen fluoride.*

Coordination of (FHF)⁻ by 4 methanols or 2 higher alcohols respectively is discussed in connection with the structure of this complex.

Received December 19, 1949.

*Institute of Physical Chemistry,
Slovak Technical university,
Bratislava.*

L i t e r á t ú r a

1. W. M. Latimer - W. H. Rodebush, J. Amer. Chem. Soc. 42, 1419 (1920).
2. L. Pauling, Proc. Nat. Acad. Sci 14, 359 (1928).
3. L. Helmholtz - Royer, J. Amer. Chem. Soc. 61, 2590 (1939).
4. A. M. Buswell - R. L. Mayo - W. H. Rodebush, J. Chem. Phys. 8, 362 (1940).
5. G. Glockner - G. E. Evans, ibid. 10, 607 (1942).
6. G. Herzberg, Molecular spectra and molecular structure. N. York 1938. Str. 488.
7. W. G. Palmer. Valency. Cambridge 1946. Str. 226.
8. L. Pauling, Nature of the chemical bond. 2. vyd. N. York 1949.
9. B. Stehlik, Chem. zvesti 2, 291 (1948).
10. B. Stehlik, ibid 1, 252 (1947).
11. B. Stehlik - A. Tkáč, Collection 14, 10 (1949).
12. L. Hunter, Ann. Rep. 43, 141 (1946).
13. N. Lišková, dosiaľ nepublikované.
14. B. Stehlik, ibid. 2, 197 (1948).
15. B. Stehlik, ibid. 2, 81 (1948).
16. B. Stehlik, ibid. 3, (1949).
17. B. Stehlik, Chem listy 41, 66 (1947).
18. A. Tkáč, ibid. 42, 169 (1948).

Kvantitatívne delenie katiónu horčíka od katiónov sodíka a draslíka

FRANTIŠEK VALENTÍN a MAGDA SUCHÁROVÁ-TOFFLEROVÁ

Pri kvantitatívnom delení katiónov piatej triedy robí najväčšie ťažkosti oddelenie solí horečnatých od solí alkalických kovov. Poznáme už veľa metód na kvantitatívne delenie solí horečnatých od solí Na a K, ktoré zpomedia solí alkalických kovov prichádzajú v praxi najčastejšie do úvahy.