

ŠTRUKTÚRA TETRAEDRICKÝCH IÓNOV $(MO_4)^{n-}$

FRANTIŠEK HANIC

Oddelenie anorganickej chémie Chemického ústavu Slovenskej akadémie
vied v Bratislave

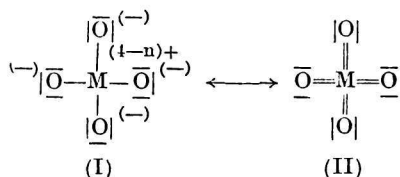
Úvod

Jedna z najpočetnejších a najdôležitejších skupín anorganických látok sú zlúčeniny, ktoré obsahujú ióny $(MO_4)^{n-}$ s tetraedrickým usporiadaním atómov kyslíka okolo centrálného atómu M ($M = Si, P, As, V, S, Se, Cr, Cl$). Tetraédre MO_4 sa môžu viazať aj do reťazcov alebo kruhov a tvoriť kondenzované ióny $(M_xO_y)^{n-}$, ako je to pri väčšine silikátov, pri polyvanadátoch, polychromátoch, polyfosfátoch, polyarzenátoch a polyzlúčeninách síry a selénu.

Röntgenová analýza poskytla bohatý materiál na určenie štruktúry týchto látok. Z tohto materiálu sa zatiaľ využili iba informácie o rozmiestení atómov v štruktúre látky, kým údaje o medziatómových vzdialenostiach sa neuvádzali do súvisu s povahou väzby M—O v dôsledku niektorých nezrovnalostí spôsobených predovšetkým nepresnou štruktúrnou analýzou. Tieto nezrovnalosti spôsobili, že niektorí autori [1] vyhlásili údaje o medziatómových vzdialenostiach za nevhodné pre posúdenie povahy väzby M—O. Presné výsledky štruktúrnych analýz posledných rokov dovoľujú však celý materiál znovu kriticky zhodnotiť.

Matematické vzťahy pre výpočet dĺžky kovalentnej väzby

O väzbách M—O v iónoch $(MO_4)^{n-}$ je známe, že sú to väzby kovalentnej povahy [2, 3] a že sú rovnocenné (v ďalšom budem väzby tohto druhu označovať symbolom M—O' a kyslíky v týchto väzbách nazývať „koncovými“ kyslíkmi na rozdiel od „väzbových“ kyslíkov, ktoré vystupujú v polyzlúčeninách a sú kovalentne viazané jednoduchými väzbami k dvom centrálnym atómom M). Už Pauling [2] upozornil na to, že štruktúra iónu $(MO_4)^{n-}$ sa nedá opísať elektrónovým vzorcom (I) zostaveným podľa oktetového pravidla, pretože zistené medziatómové vzdialenosti M—O' sú kratšie ako dĺžka jednoduchej kovalentnej väzby. Pretože zistená dĺžka väzby M—O' je súčasne väčšia, ako by vyplývalo pre kovalentnú dvojitú väzbu, nevyhovuje ani štruktúrny vzorec (II). Existencia takéhoto rozdelenia kovalentných väzieb je nepravdepodobná aj preto, že centrálny atóm M má menšiu relatívnu afinitu k elektrónom ako kyslík. Ión $(MO_4)^{n-}$ so štruktúrou (II) by bol veľmi nestály.



Pre vysvetlenie násobnosti kovalentnej väzby z jej dĺžky je potrebné pripojiť niekoľko kritických pripomienok. Pri odvodzovaní dĺžky kovalentnej väzby Pauling predpokladá, že táto dĺžka je aditívnou funkciou kovalentných polomerov atómov. Hoci tento predpoklad v mnohých prípadoch platí (napr. pre väzby M—C v zlúčeninách typu $M(\text{CH}_3)_n$, kde $n = 8 - N$ a N je číslo skupiny Mendelejevovej periodickej sústavy, v ktorej sa nachádza atóm M), nemožno ho aplikovať mechanicky na všetky prípady. Toto pravidlo neberie totiž do ohľadu skutočnosť, že 1. kovalentné polomery, s výnimkou N a O, boli odvodené z medziatómových vzdialeností molekulových alebo kryštalických zlúčenín prvkov, v ktorých tieto prvky tvoria $8 - N$ kovalentných väzieb, a že 2. dĺžku kovalentnej väzby A—B ovplyvňuje počet a povaha atómov viazaných k atómu A alebo B. Odchýlky od Paulingovho predpokladu o aditivite kovalentných polomerov možno čakať v prípade, že atóm A alebo B tvorí iný počet väzieb ako $8 - N$, alebo v prípade, keď sa bude meniť povaha prvkov viazaných kovalentne k atómu A alebo B. V takom prípade možno posudzovať napr. násobnosť väzby z jej dĺžky iba vtedy, keď je presne známa dĺžka jednoduchej alebo dvojitej kovalentnej väzby. Ináč môže podobná úvaha viesť k chybným uzáverom.

Najväčšie odchýlky od Paulingovho predpokladu o aditivite kovalentných polomerov pri stanovení dĺžky kovalentnej väzby ukázali sa predovšetkým v tých prípadoch, keď boli kovalentnou väzbou viazané dva atómy A a B s veľmi rozdielnou elektronegativitou. Toto viedlo k zostaveniu empirickej rovnice (1) pre výpočet dĺžky kovalentnej väzby $r_{\text{A—B}}$, ktorá berie do ohľadu rozdiel elektronegativít x_{A} a x_{B} atómov A a B [4]:

$$r_{\text{A—B}} = r_{\text{A}} + r_{\text{B}} - \beta |x_{\text{A}} - x_{\text{B}}|, \quad (1)$$

kde r_{A} a r_{B} sú kovalentné polomery atómov A a B viazaných kovalentnou väzbou, β je konštanta. Jej pôvodná hodnota 0,09 bola neskôr korigovaná na 0,06 [5]. Podľa vzťahu (1) skracuje sa dĺžka kovalentnej väzby $r_{\text{A—B}}$, vyjadrená ako súčet kovalentných polomerov r_{A} a r_{B} , o hodnotu úmernú rozdielu elektronegativít.

Ak má byť empirický vzťah (1) prijatý za základ pre výpočet dĺžky kovalentnej väzby, treba si uvedomiť túto skutočnosť: Elektronegativitu ako kvalitatívnu vlastnosť definoval Pauling [2] ako schopnosť atómu v molekule priťahovať k sebe elektróny. Pretože sa posudzuje vlastnosť atómu v molekule a nie v izolovanom stave, stáva sa tým elektronegativita atómu závislou od valenčného stavu atómu a jedno číslo *nemôže* stačiť na opísanie te to vlastnosti atómu [6]. Pre kvantitatívnu definíciu elektronegativity použil Pauling [2] empirický vzťah:

$$|x_{\text{A}} - x_{\text{B}}| = 0,208 \sqrt{\Delta} \quad (2)$$

kde Δ (v kcal/mól) je definované ako rozdiel energie kovalentnej väzby $D(A-B)$ a aritmetického stredy energií väzieb $D(A-A)$ a $D(B-B)$:

$$\Delta = D(A-B) - \frac{1}{2} [D(A-A) + D(B-B)]. \quad (3)$$

Rovnice (2) a (3) umožňujú na základe termochemických údajov zostaviť relatívnu stupnicu elektronegativít atómov, v ktorej je však elektronegativita každého atómu vyjadrená *jediným* číslom. Na základe uvedenej námietky sotva možno očakávať, že rovnica (1) môže mať všeobecnú platnosť. Bude skôr platiť iba pre určitú skupinu látok s príslušnou konštantou β . Podobné námietky sa vzťahujú i na ďalšiu empirickú rovnicu pre výpočet dĺžky kovalentnej väzby [6]:

$$r_{A-B} = r_A + r_B - \frac{1}{2} \log \left[1 + \frac{23,06 (x_A - x_B)^2}{\frac{1}{2} (D_{A-A} + D_{B-B})} \right]. \quad (4)$$

Nedostatky rovnice (1) kritizoval na konkrétnych príkladoch Wells [1].

Z uvedených pripomienok vyplýva, že dĺžka jednoduchej $M-O$, resp. dvojitej $M=O$ kovalentnej väzby v iónoch $(MO_4)^{n-}$ nie je pomocou doteraz známych matematických vzťahov presne určená. Preto treba posudzovať charakter väzby zo známych medziatómových vzdialeností nanajvyš opatrne a kriticky.

Úlohou tejto práce bolo zhrnúť a zhodnotiť celý doteraz známy experimentálny materiál, pričom jej konečným cieľom bolo rozhodnúť, či existujú a za akých podmienok existujú jednoduché a násobné kovalentné väzby $M-O$, resp. $M=O$ v tetraedrických iónoch $(MO_4)^{n-}$, a ak tieto väzby existujú, či je možné usudzovať na ich charakter z dĺžky väzby.

Experimentálne údaje o medziatómových vzdialenostiach

Základný faktor, ktorý ovplyvňuje dĺžku kovalentnej väzby, je jej násobnosť. S rastúcou násobnosťou väzby sa jej dĺžka skracuje. Napr. pre dĺžku jednoduchej kovalentnej väzby medzi atómami uhlíka $C-C$ sa zistila hodnota 1,54 Å, pre dĺžku kovalentnej dvojitej väzby $C=C$ hodnota 1,33 Å, pre trojitú väzbu $C\equiv C$ hodnota 1,204 Å. Skracovanie kovalentnej väzby s jej rastúcou násobnosťou sa zistilo i v mnohých iných prípadoch, napr. vo väzbách medzi atómami uhlíka a dusíka, uhlíka a kyslíka, dusíka a kyslíka a i. V niektorých prípadoch nemožno násobnosť kovalentnej väzby vyjadriť celým číslom. Napríklad mezoméryny stav väzby medzi atómami uhlíka v benzénovom kruhu je presne medzi jednoduchou a dvojitou väzbou a násobnosť väzby sa vyjadriť číselne hodnotou 1,5. Dĺžka väzby medzi atómami uhlíka je v tomto prípade 1,39 Å. Medziatómová vzdialenosť podľa očakávania leží medzi hodnotou pre jednoduchú a dvojitú väzbu, avšak je bližšie posunutá k dvojitej väzbe.

So zreteľom na spomínané okolnosti najvýhodnejším a najpriamejším spôsobom pre dôkaz prítomnosti násobných väzieb v tetraedrických štruktúrach MO_4 bolo porovnanie medziatómových vzdialeností $M-O$ v závislosti od toho, či sa všetky atómy

kyslíka viažu kovalentne len k jednému centrálnemu atómu M, ako je to napr. v iónoch $(\text{MO}_4)^{n-}$, alebo či niektoré z kyslíkov tvoria jednoduché kovalentné väzby typu M—O—M s dvoma atómami M, ako je to v prípade pyroiónov a polyzlúčenín.

Medziatómové vzdialenosti S—O v tetraédri SO_4

V iónoch $(\text{SO}_4)^{2-}$ sú všetky štyri medziatómové vzdialenosti S—O' rovnako alebo približne rovnako dlhé. Každý z kyslíkov je kovalentne viazaný iba k jednému centrálnemu atómu síry a všetky štyri väzby S—O' sú rovnocenné. Priemerná medziatómová vzdialenosť je 1,500 Å; počítala sa z dĺžky väzieb S—O' zlúčenín uvedených v tab. 1, pričom pri každej zlúčenine je uvedená priemerná hodnota zo štyroch medziatómových vzdialeností S—O' v tetraédri SO_4 .

Tabuľka 1

zlúčenina	S—O' (Å)	liter.	zlúčenina	S—O' (Å)	liter.
$\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$	1,488	[7]	$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	1,490	[15]
$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	1,485	[8]	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,520	[16]
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,490	[9]	Na_2SO_4	1,490	[17]
$3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1,520	[10]	K_2SO_4	1,500	[18]
$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,487	[11]	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,474	[19, 20]
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1,520	[12]	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1,520	[21]
$\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1,480	[13]	$\text{Na}_6(\text{SO}_4)_2\text{ClF}$	1,510	[22]
$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1,522	[14]	$\text{PbK}_2(\text{SO}_4)_2$	1,510	[23]

Zaujímavá je zmena medziatómových vzdialeností S—O v prípade, keď jeden z kyslíkov tetraédra SO_4 je viazaný k centrálnemu atómu síry jednoduchou kovalentnou väzbou („väzbový“ kyslík, viazaný kovalentne k dvom síram), alebo keď k centrálnemu atómu síry je viazaný jednoduchou kovalentnou väzbou iný prvok ako kyslík, napr. —C, —N, —S. Medziatómová vzdialenosť S—O' pri ostatných troch kyslíkoch („koncové“ kyslíky) sa skracaie na priemernú hodnotu 1,457 Å, kým jednoduchá kovalentná väzba sa predlžuje oproti priemernej hodnote zistenej pre väzby S—O' v ióne $(\text{SO}_4)^{2-}$. Napríklad v ióne $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{SO}_3)^-$ [24] sa pre jednoduchú kovalentnú väzbu S—O zistila medziatómová vzdialenosť 1,60 Å.

Tabuľka 2

zlúčenina	S—O' (Å)	liter.	zlúčenina	S—O' (Å)	liter.
$\text{K}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)$	1,460	[24]	$\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,390	[32]
$\text{BaS}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,470	[25]	$\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,420	[32]
$\text{BaS}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,410	[26]	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	1,487	[33]
$\text{NaK}_5\text{Cl}_2\text{S}_4\text{O}_{12}$	1,480	[27]	$\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$	1,495	[34]
$(\text{NH}_4)_2\text{TeS}_4\text{O}_6$	1,430	[28]	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6$	1,500	[35]
$\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$	1,480	[29]	$\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_6$	1,500	[36]
$\text{BaS}_5\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,430	[30]	$\text{K}_2\text{SO}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_2$	1,430	[37]
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_2$	1,444	[31]			

V tab. 2 je uvedená priemerná medziatómová vzdialenosť S—O' troch „koncových“ kyslíkov v niektorých zlúčeninách.

V prípade, že v tetraedrickom usporiadaní sú k centrálnemu atómu síry viazané dva atómy kyslíka, resp. síry, dusíka, uhlíka alebo selénu jednoduchou kovalentnou väzbou, medziatómová vzdialenosť medzi sírou a dvoma „koncovými“ kyslíkmi sa ešte viacej skrúti. Ak jednoduché kovalentné väzby tvoria „väzbové“ kyslíky (každý z nich viazaný k dvom atómom síry), skrúca sa medziatómová vzdialenosť medzi sírou a „koncovými“ kyslíkmi na priemernú hodnotu 1,405 Å; v prípade jednoduchých kovalentných väzieb typu S—C, S—N, S—S, S—Se skrúca sa táto vzdialenosť na priemernú hodnotu 1,436 Å. Približne rovnaké medziatómové vzdialenosti boli namerané pre plynný SO₂F₂ (1,40 Å) [3] a SO₂Cl₂ (1,43 Å) [3].

Priemerná medziatómová vzdialenosť S—O' pri jednotlivých zlúčeninách je uvedená v tab. 3.

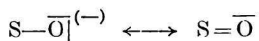
Tabuľka 3

zlúčenina	S—O' (Å)	liter.	zlúčenina	S—O' (Å)	liter.
β-SO ₃	1,410	[38]	Se(SO ₂ ·C ₆ H ₅) ₂	1,430	[40]
N ₂ O ₅ ·3SO ₃	1,400	[39]	CH ₃ SO ₂ ·S·S·SO ₂ CH ₃	1,480	[42]
S(SO ₂ ·C ₆ H ₅) ₂	1,410	[40]	β-izoprénsulfón	1,436	[43]
Te(S·SO ₂ CH ₃) ₂	1,430	[41]	(CH ₃ SO ₂) ₂ C=C=NCH ₃	1,433	[44]

Priemerná hodnota pre jednoduchú kovalentnú väzbu S—O je 1,605 Å.

Z porovnania výsledkov vyplýva, že dĺžka jednoduchej kovalentnej väzby S—O je väčšia než priemerná medziatómová vzdialenosť S—O' zistená v iónoch (SO₄)²⁻ a že za prítomnosti jednoduchých kovalentných väzieb v tetraedrickom usporiadaní skrúca sa medziatómová vzdialenosť medzi centrálnym atómom síry a „koncovými“ kyslíkmi. Ak berieme do úvahy, že dĺžka kovalentnej väzby sa skrúca s jej rastúcou násobnosťou, možno závislosť dĺžky väzby S—O' od prítomnosti jednoduchých kovalentných väzieb interpretovať takto:

Mezomérny stav väzby S—O v tetraédri SO₄ sa nachádza medzi jednoduchou a dvojitou kovalentnou väzbou:



Stabilizácia jedného krajného stavu na niektorej väzbe S—O vedie na ostatných väzbách k zmene charakteru väzby smerom k druhému krajnému stavu. Prítomnosť dvoch jednoduchých kovalentných väzieb v tetraédri SO₄, polarizovaných ku kyslíku, zmení charakter ostatných dvoch väzieb S—O' veľmi blízko k dvojitej väzbe. Medziatómová vzdialenosť 1,405 Å môže sa potom prijať ako hodnota pre dvojitú väzbu S=O v tetraédri SO₄. Rozdiel medzi dĺžkou jednoduchej S—O a dvojitej S=O kovalentnej väzby je potom 0,2 Å, čo je v zhode s predpokladom, že sa kovalentný polomer atómu skrúca o 0,1 Å vo dvojitej väzbe oproti kovalentnému polomeru vo väzbe jednoduchej.

[PO₄]

Podobne ako v prípade tetraedrických štruktúr SO₄ medziatómová vzdialenosť medzi centrálnym atómom P a „koncovými“ kyslíkmi závisí od prítomnosti jednoduchých kovalentných väzieb P—O.

Priemerná medziatómová vzdialenosť P—O' v iónoch (PO₄)³⁻ má hodnotu 1,553 Å. Bola vypočítaná z priemernej medziatómovej vzdialenosti P—O' zlúčenín uvedených v tab. 4.

Tabuľka 4

zlúčenina	P—O' (Å)	liter.
CaHPO ₄	1,541	[45]
H ₃ PO ₄	1,557	[46]
Sr ₃ (PO ₄) ₂	1,560	[47]
BPO ₄	1,540	[48]
KH ₂ PO ₄	1,560	[49]
Ba ₃ (PO ₄) ₂	1,560	[47]

Prítomnosť jednoduchých kovalentných väzieb v tetraedrickom usporiadaní má podobný vplyv ako v prípade SO₄. S rastúcim počtom jednoduchých kovalentných väzieb znižuje sa medziatómová vzdialenosť medzi fosforom a „koncevými“ kyslíkmi v dôsledku tvorby násobnej väzby.

V pyrofosfátovom ióne (P₂O₇)⁴⁻ [50] sa zistila medziatómová vzdialenosť medzi fosforom a „väzbovým“ kyslíkom, viažúcim obidva tetraédre, 1,56 Å, kým pre ostatné kyslíky sa zistilo skrátenie vzdialenosti P—O' na hodnotu 1,52 Å.

V metafosforečnane amónnom (NH₄)₄P₄O₁₂ [51] tvoria anióny (P₄O₁₂)⁴⁻ štvorčlenné kruhy. Dva z kyslíkov tetraédra, ktoré sa zúčastňujú tvorby štvorčlenného kruhu („väzbové“ kyslíky), sú viazané k fosforom jednoduchou kovalentnou väzbou. Priemerná dĺžka kovalentnej väzby je 1,610 Å. Medziatómová vzdialenosť medzi fosforom a dvoma „koncevými“ kyslíkmi sa skracaie na priemernú hodnotu 1,485 Å.

V kysličníku fosforečnom P₄O₁₀ [52, 53] sú vždy tri kyslíky tetraédra PO₄ viazané súčasne k dvom fosforom jednoduchou kovalentnou väzbou za tvorby priestorového útvaru. Priemerná vzdialenosť jednoduchej kovalentnej väzby je 1,620 Å, kým medziatómová vzdialenosť medzi fosforom a „koncevými“ kyslíkmi sa skracaie na hodnotu 1,40 Å. Mezomérny stav v tejto väzbe môžeme považovať za veľmi blízky dvojitej väzbe v dôsledku prítomnosti troch jednoduchých kovalentných väzieb P—O v tetraédri PO₄, polarizovaných ku kyslíku. Medziatómová vzdialenosť 1,40 Å je porovnateľná s medziatómovou vzdialenosťou P—O, zistenou v molekule POF₃ (1,45 Å) [3] a POCl₃ (1,45 Å) [3]. Ako priemernú medziatómovú vzdialenosť pre dvojitú kovalentnú väzbu P=O

Tabuľka 5

zlúčenina	As—O' (Å)	liter.
NaAlF(AsO ₄)	1,680	[54]
AlAsO ₄	1,620	[55]
BAsO ₄	1,660	[48]
BiAsO ₄	1,630	[56]
FeAsO ₄ ·2H ₂ O	1,687	[57]

môžeme prijať hodnotu 1,433 Å, pre jednoduchú kovalentnú väzbu P—O hodnotu 1,620 Å. Rozdiel 0,187 Å medzi dĺžkou jednoduchej a dvojitej kovalentnej väzby P—O je opäť v zhode s predpokladaným skrátčením v závislosti od násobnosti väzby.

[AsO₄]

Priemerná medziatómová vzdialenosť As—O' v iónoch (AsO₄)³⁻ je 1,655 Å. Na jej určenie sa použili výsledky zo štruktúrnych analýz uvedených v tab. 5.

Chýbajú údaje o dĺžke jednoduchej a dvojitej kovalentnej väzby As—O.

[VO₄]

Priemerná hodnota medziatómovej vzdialenosti V—O' v ióne (VO₄)³⁻ je 1,687 Å. Bola počítaná pomerne z málo hodnôt vykazujúcich značné výkyvy.

Hodnoty medziatómových vzdialeností V—O' použité pre výpočet priemernej medziatómovej vzdialenosti V—O' sú v tab. 6.

Tabuľka 6

zlúčenina	V—O'(Å)	liter.
K(UO ₂)(VO ₄)	1,700	[58]
(Pb, Zn, Cu) (OH) (VO ₄)	1,525	[59]
Pb ₃ (VO ₄) ₂	1,580	[60]
ScVO ₄	1,720	[61]
BiVO ₄	1,850	[62]
(Pb, Mn) (OH) (VO ₄)	1,784	[63]

Skrátenie väzieb medzi vanádom a „koncovými“ kyslíkmi, spôsobené prítomnosťou jednoduchých kovalentných väzieb v tetraédri VO₄, zistilo sa v metavanadičnane amónnom NH₄VO₃ [64]. Metavanadičnan amónny má reťazcovú štruktúru, v ktorej vždy dva kyslíky z tetraédra VO₄ sú kovalentne viazané k dvom vanádom. Dĺžka jednoduchej kovalentnej väzby je 1,80 Å, zatiaľ čo medziatómová vzdialenosť medzi vanádom a „koncovými“ kyslíkmi sa skracuje na priemernú hodnotu 1,65 Å. V kysličníku vanadičnom V₂O₅ sú tri kyslíky z tetraédra VO₄ viazané kovalentne k dvom vanádom, iba jeden kyslík je „koncový“. Pre „koncový“ kyslík sa zistila medziatómová vzdialenosť V—O' 1,57 Å (1,56 ± 0,04 Å vo VOCl₃ [3]). Mezomérny stav tejto väzby je v dôsledku prítomnosti troch jednoduchých kovalentných väzieb polarizovaných ku kyslíku veľmi blízky dvojitej väzbe. Priemernú vzdialenosť 1,565 Å môžeme považovať za dĺžku kovalentnej dvojitej väzby V=O. Priemerná dĺžka jednoduchých kovalentných väzieb, zistená vo V₂O₅, je 1,78 Å a je prakticky rovnaká ako pri metavanadičnane amónnom. Pre dĺžku jednoduchej kovalentnej väzby V—O som volil hodnotu 1,79 Å.

[SeO₄]

Známa je priemerná medziatómová vzdialenosť Se—O' 1,61 Å v štruktúre kyseliny selénovej H₂SeO₄ [66].

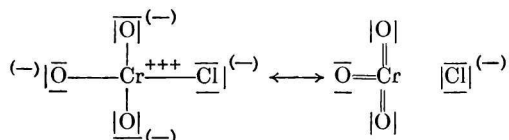
[CrO₄]

Priemerná medziatómová vzdialenosť Cr—O' v ióne (CrO₄)²⁻ je 1,61 Å. Vypočítala sa na základe medziatómových vzdialeností v zlúčeninách uvedených v tab. 7.

Tabuľka 7

zlúčenina	Cr—O' (Å)	liter.
Cs ₂ CrO ₄	1,600	[67]
Na ₂ CrO ₄	1,600	[68]
K ₂ CrO ₄	1,600	[69]
CaCrO ₄	1,640	[70]

V štruktúre chlorochrómanu amónneho [71] a draselného [72] spôsobuje prítomnosť jednoduchej kovalentnej väzby Cr—Cl v tetraedrickom usporiadaní skrátenie medziatómových vzdialeností na priemernú hodnotu 1,53 Å. Mezomérny stav je posunutý k stavu



na pravej strane. Medziatómovú vzdialenosť 1,53 Å možno preto považovať za dĺžku kovalentnej dvojitej väzby Cr=O. Medziatómová vzdialenosť v štruktúre CrO₂Cl₂ je 1,57 ± 0,03 Å.

[ClO₄]

Priemerná medziatómová vzdialenosť Cl—O' v ióne (ClO₄)⁻ je 1,49 Å. Stanovila sa na základe medziatómových vzdialeností zistených v štruktúrach zlúčenín uvedených v tab. 8

Tabuľka 8

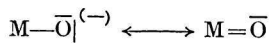
zlúčenina	Cl—O'	liter.
Mg(ClO ₄) ₂ · 6H ₂ O	1,490	[73]
NO ₂ ClO ₄	1,500	[74]

[SiO₄]

Pre štruktúru kremičitanov je charakteristické, že medziatómové vzdialenosti medzi kremíkom a „koncevými“ kyslíkmi sú približne rovnaké alebo len o málo menšie ako medziatómové vzdialenosti medzi kremíkom a „väzbovými“ kyslíkmi. Možno predpokladať, že väzby Si—O majú charakter veľmi blízky jednoduchým väzbám. Pritom sú to väzby silne polarizované ku kyslíku. Zmeny v medziatómových vzdialenostiach možno pripísať skôr vplyvu polarizácie ako zmene násobnosti väzby. Priemerná medziatómová vzdialenosť, počítaná pre väzbu Si—O na základe údajov pre 35 kremičitanov, je 1,629 Å.

Zhrnutie výsledkov

Štruktúrnou analýzou zlúčenín obsahujúcich ióny $(\text{MO}_4)^{n-}$ bol potvrdený predpoklad o násobnom charaktere väzieb $\text{M}-\text{O}$. Mezoméryny stav tejto väzby možno vyjadriť takto:



Stabilizáciou jedného krajného stavu v niektorých väzbách $\text{M}-\text{O}$ zmení sa stav ostávajúcich väzieb smerom k druhému krajnému stavu. Za tohto predpokladu možno z experimentálnych údajov zistiť pri niektorých štruktúrach dĺžku jednoduchú a dvojitú kovalentnú väzbu $\text{M}-\text{O}$. Pre jednoduchú kovalentnú väzbu sa zistili tieto hodnoty: $\text{P}-\text{O}$ (1,620 Å); $\text{V}-\text{O}$ (1,790 Å); $\text{S}-\text{O}$ (1,605 Å); $\text{Si}-\text{O}$ (1,629 Å). Pre dvojitú kovalentnú väzbu sa zistili tieto hodnoty: $\text{P}=\text{O}$ (1,433 Å); $\text{V}=\text{O}$ (1,570 Å); $\text{S}=\text{O}$ (1,405 Å); $\text{Cr}=\text{O}$ (1,530 Å). Za predpokladu, že rozdiel medzi jednoduchou a dvojitou kovalentnou väzbou je 0,2 Å, možno pre jednoduchú kovalentnú väzbu $\text{Cr}-\text{O}$ voliť hodnotu 1,73 Å. Tieto výsledky možno použiť na preverenie matematických vzťahov pre výpočet dĺžky kovalentnej väzby. Výsledky sú zhrnuté v tab. 9.

V stĺpci I sú uvedené experimentálne výsledky (symbolom $\text{M}-\text{O}'$ je označená dĺžka kovalentnej väzby v ióne $(\text{MO}_4)^{n-}$). V stĺpci II je uvedený súčet kovalentných polomerov r_{M} a r_{O} . Pri vanáde sa použil pre jednoduchú kovalentnú väzbu polomer 1,29 Å, pre dvojitú väzbu polomer 1,19 Å. Polomer bol vypočítaný z oktaedrického kovalentného polomeru 1,3283 Å [75] po vydelení prepočítavacím faktorom 1,03 [2]. Polomer pre chróm bol vypočítaný z hodnoty 1,2654 Å pre oktaedrický kovalentný polomer chrómu [75]. Pre jednoduchú kovalentnú väzbu sa pri chróme použil kovalentný polomer 1,23 Å, pre dvojitú väzbu polomer 1,13 Å. Pre ostatné kovalentné polomery boli zvolené hodnoty, ktoré udáva Pauling [2]. Z porovnania výsledkov v stĺpci I a II je zrejmé, že pravidlo o aditivite kovalentných väzieb je v rozpore s experimentálne zistenými hodnotami. V prípade jeho platnosti mali by väzby $\text{M}-\text{O}'$ v iónoch $(\text{SiO}_4)^{4-}$, $(\text{PO}_4)^{3-}$, $(\text{AsO}_4)^{3-}$, $(\text{SO}_4)^{2-}$, $(\text{SeO}_4)^{2-}$, $(\text{ClO}_4)^{-}$ povahu dvojitých väzieb, čo je výsledok málo pravdepodobný vzhľadom na menšiu relatívnu afinitu k elektrónom centrálnemu atómu v porovnaní s relatívnou afinitou kyslíka.

V stĺpci III sú uvedené dĺžky kovalentných väzieb, vypočítané podľa Schomakerovho-Stevensonovho vzťahu [1]. Zhoda s experimentálnymi výsledkami je dobrá. Pre výpočet sa použila konštanta $\beta = 0,09$. Ešte presnejšia zhoda sa dosiahne výpočtom dĺžky kovalentnej väzby pomocou empirického vzťahu

$$r_{\text{M}-\text{O}} = 2 \sqrt{\overline{\text{M} \cdot r_{\text{O}}}} - \beta |x_{\text{M}} - x_{\text{O}}|, \quad (5)$$

kde β má hodnotu 0,053 pre jednoduchú a 0,030 pre dvojitú kovalentnú väzbu.

Tabuľka 9

M—O	I	II	III	IV	V	VI
	(exp.) Å	$r_M + r_O$ (Pauling) Å	(Schomaker, Stevenson) Å	Å	N	N (Siebert)
Si—O	1,629	1,830	1,677	1,668		
Si=O		1,620	1,467	1,483		
Si—O'	1,629				1,21	1,19
P—O	1,620	1,760	1,634	1,630		
P=O	1,433	1,550	1,424	1,440		
P—O'	1,553				1,41	1,41
V—O	1,790	1,950	1,797	1,756		
V=O	1,570	1,740	1,587	1,567		
V—O'	1,687				1,37	1,49
As—O		1,870	1,735	1,708		
As=O		1,660	1,525	1,517		
As—O'	1,655				1,28	1,37
S—O	1,605	1,700	1,610	1,605		
S=O	1,405	1,490	1,400	1,408		
S—O'	1,500				1,53	1,53
Cr—O	1,730	1,890	1,764	1,728		
Cr=O	1,530	1,680	1,554	1,530		
Cr—O'	1,610				1,59	1,53
Se—O		1,830	1,731	1,700		
Se=O		1,620	1,521	1,501		
Se—O'	1,610				1,45	1,52
Cl—O		1,650	1,605	1,589		
Cl=O		1,440	1,395	1,385		
Cl—O'	1,490				1,49	1,48

Vo vzťahu (5) berie sa pri výpočte dĺžky kovalentnej väzby do ohľadu okrem rozdielu elektronegativít aj rozdiel kovalentných polomerov atómov, ktoré tvoria väzbu. Namiesto súčtu kovalentných polomerov sa berie ich geometrický stred. K odvodeniu empirickej rovnice (5) priviedlo ma hodnotenie výsledkov štruktúrnej analýzy pri ďalšej skupine zlúčenín, kde som zistil, že nastáva skrátenie dĺžky kovalentnej väzby i v prípade nulového rozdielu elektronegativít, ak boli kovalentnou väzbou viazané atómy s rozdielnymi kovalentnými polomerami. Dĺžky kovalentných väzieb, vypočítané podľa vzťahu (5), sú uvedené v stĺpci IV.

Porovnaním výsledkov zo stĺpca III, resp. IV s výsledkami uvedenými v rubrike I je zrejmé, že dĺžka kovalentnej väzby $M-O'$ v iónoch $(MO_4)^{n-}$ leží vo všetkých prípadoch medzi dĺžkou jednoduchaj a dvojitej väzby. Za predpokladu, že jednoduchá i dvojitá väzba prispievajú alikvotným podielom k dĺžke kovalentnej väzby $M-O'$, použil som pre výpočet násobnosti väzby vzťah

$$N = 1 + \frac{r_{M-O} - r_{M-O'}}{r_{M-O} - r_{M=O}}, \quad (6)$$

kde r_{M-O} a $r_{M=O}$ je dĺžka jednoduchaj a dvojitej kovalentnej väzby vypočítaná podľa vzťahu (5) a $r_{M-O'}$ je dĺžka kovalentnej väzby zistená experimentálne v iónoch $(MO_4)^{n-}$. Výsledky sú uvedené v stĺpci V. V stĺpci VI je uvedená násobnosť väzby $M-O'$, počítaná z Ramanových spektier iónov $(MO_4)^{n-}$ v nasýtených roztokoch [3]. Úplne zhodné výsledky sú v prípade iónov $(SiO_4)^{4-}$, $(PO_4)^{3-}$, $(SO_4)^{2-}$ a $(ClO_4)^{-}$. Pre násobnosť väzieb v iónoch $(AsO_4)^{3-}$, $(VO_4)^{3-}$ a $(SeO_4)^{2-}$ získal som výsledky oniečo nižšie, v prípade $(CrO_4)^{2-}$ oniečo vyššie než hodnoty, ktoré uvádza Siebert [3]. Odchýlky mohli byť spôsobené nepresnosťou v stanovení medziatómových vzdialeností $M-O$ a nepripísal som im osobitný význam. Vcelku však možno povedať, že hoci výsledky boli získané z úplne odlišných experimentálnych údajov a odlišnými matematickými postupmi, zhoda je veľmi dobrá.

Súhrn

Kovalentné väzby $M-O'$ v tetraedrických iónoch $(MO_4)^{n-}$ sú rovnocenné a majú násobný charakter, pričom násobnosť väzby je medzi 1 a 2. Násobnosť väzby v jednotlivých prípadoch počítala sa podľa vzťahu

$$N = 1 + \frac{r_{M-O} - r_{M-O'}}{r_{M-O} - r_{M=O}},$$

kde $r_{M-O'}$ je dĺžka kovalentnej väzby v ióne $(MO_4)^{n-}$, zistená experimentálne, r_{M-O} a $r_{M=O}$ sú dĺžky jednoduchých a dvojitých kovalentných väzieb, počítané pre tetraedrické štruktúry MO_4 podľa vzťahu

$$r_{M-O} = 2 \sqrt{r_M \cdot r_O} - \beta |x_M - x_O|,$$

pričom r_M a r_O sú kovalentné polomery centrálného atómu a kyslíka, x_M a x_O sú príslušné elektronegativity. Konštanta β má pre dvojité väzbu hodnotu 0,030, pre jednoduchú 0,053.

Pre jednotlivé ióny $(MO_4)^{n-}$ sa výpočtom zistila takáto násobnosť kovalentných väzieb: $(SiO_4)^{4-}$ 1,21, $(PO_4)^{3-}$ 1,41, $(VO_4)^{3-}$ 1,37, $(AsO_4)^{3-}$ 1,28, $(SO_4)^{2-}$ 1,53, $(CrO_4)^{2-}$ 1,59, $(SeO_4)^{2-}$ 1,45, $(ClO_4)^{-}$ 1,49.

СТРУКТУРА ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ ИОНОВ $(MO_4)^{n-}$

ФРАНТИШЕК ГАНИЦ

Отделение неорганической химии Химического института Словацкой Академии Наук в Братиславе

Выводы

Ковалентные связи $M-O'$ в тетраэдрических ионах $(MO_4)^{n-}$ являются равноценными и имеют кратный характер, при чем кратность связи лежит между 1 и 2. Кратность связи в отдельных случаях была высчитана по уравнению:

$$N = 1 + \frac{r_{M-O} - r_{M-O'}}{r_{M-O} - r_{M=O}}$$

где $r_{M-O'}$ представляет длину ковалентной связи в ионе $(MO_4)^{n-}$ определенную экспериментом а r_{M-O} и $r_{M=O}$ являются длиной простых и двойных ковалентных связей, высчитаной для тетраэдрической структуры MO_4 на основании уравнения:

$$r_{M-O} = 2 \sqrt{r_M \cdot r_O - \beta |x_M - x_O|}$$

и являются ковалентными радиусами центрального атома и кислорода, x_M и x_O соответствующие elektronegativity. β имеет для двойной связи значение 0,030, для простой 0,053.

Кратность ковалентных связей была определена для одиночных ионов $(MO_4)^{n-}$ следующим образом: $(SiO_4)^{4-}$ 1,21, $(PO_4)^{3-}$ 1,41, $(VO_4)^{3-}$ 1,37, $(AsO_4)^{3-}$ 1,28, $(SO_4)^{2-}$ 1,53, $(CrO_4)^{2-}$ 1,59, $(SeO_4)^{2-}$ 1,45, $(ClO_4)^{-}$ 1,49.

Поступило в редакцию 24. XI. 1955 г.

STRUKTUR TETRAEDISCHER $(MO_4)^{n-}$ -IONEN

FRANTIŠEK HANIC

Abteilung für anorganische Chemie des Chemischen Instituts an der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava

Zusammenfassung

Die kovalenten Bindungen $M-O'$ in tetraedischen $(MO_4)^{n-}$ -Ionen sind gleichwertig und weisen multiplen Charakter auf, wobei diese Multiplizität der Bindung zwischen 1 und 2 gelegen ist. Die Multiplizität der Bindung in einzelnen Fällen wurde gemäss folgender Beziehung berechnet:

$$N = 1 + \frac{r_{M-O} - r_{M-O'}}{r_{M-O} - r_{M=O}}$$

worin r_{M-O} die Länge der kovalenten Bindung im $(MO_4)^{n-}$ -Ion bedeutet, die experimentell festgestellt wurde, und r_{M-O} und $r_{M=O}$ die Längen einfacher und zweifacher kovalenter Bindungen, berechnet für tetraedische Strukturen von MO_4 gemäss der Beziehung

$$r_{M-O} = 2 \sqrt{r_{M=O}^2 - \beta |x_M - x_O|},$$

wobei r_M und r_O die kovalenten Radien des Zentralatoms und Sauerstoffs, und x_M und x_O die zugehörigen Elektronegativitäten bedeuten. β besitzt für die Doppelbindung den Wert 0,030, für die einfache Bindung 0,053.

Die Multiplizität der kovalenten Bindungen wurde für einzelne $(MO_4)^{n-}$ -Ionen wie folgt bestimmt: $(SiO_4)^{4-}$ 1,21, $(PO_4)^{3-}$ 1,41, $(VO_4)^{3-}$ 1,37, $(AsO_4)^{3-}$ 1,28, $(SO_4)^{2-}$ 1,53, $(CrO_4)^{2-}$ 1,59, $(SeO_4)^{2-}$ 1,45, $(ClO_4)^{-}$ 1,49.

In die Redaktion eingelangt den 24. XI. 1955

LITERATÚRA

1. Wells A. F., J. chem. Soc. 1949, 55—67. 2. Pauling L., *The Nature of the Chemical Bond*, New York 1945, 47—69, 163, 228—258. 3. Siebert H., Z. anorg. allgem. Chem. 275, 210—240 (1954). 4. Schomaker V., Stevenson D. P., J. am. chem. Soc. 63, 37 (1941). 5. Gordy W., Smith W. V., Trambarulo R. F., *Microwave Spectroscopy*, New York 1953. 6. Pritchard H. O., Skinner H. A., Chem. Revs. 55, 745—786 (1955). 7. Isamu Nitta, Kiichi Sakurai, Yujiro Tomiie, Acta Cryst. 4, 289—293 (1951). 8. Hunt E. B., Jr., Rundle R. E., Stosick A. J., Acta Cryst. 7, 106—109 (1954). 9. Wooster W. A., Z. Krist. 94, 375—396 (1936). 10. Lipson H., Proc. royal Soc. London A 156, 462 (1936).
11. Ziegler G. E., Z. Krist. A 89, 456 (1934). 12. Beevers C. A., Schwartz C. M., Z. Krist. A 91, 157 (1935). 13. Lipson H., Proc. royal Soc. London A 151, 347—356 (1935). 14. Beevers C. A., Lipson H., Nature 134, 327 (1934). 15. Caspari W. A., Proc. royal Soc. London A 155, 41—48 (1936). 16. Beevers C. A., Lipson H., Z. Krist. 83, 123—135 (1932). 17. Zachariasen W. H., Ziegler G. E., Z. Krist. 81, 92 (1932). 18. *Strukturbericht* II, 86—88. 19. Mazzi F., Acta Cryst. 8, 137—141 (1955). 20. Simerská M., Čs. Čas. Fys. 4, 250—260 (1954).
21. Beevers C. A., Schwartz C. M., Z. Krist. 91, 157—169 (1935). 22. Pabst A., Z. Krist. 89, 514 (1934). 23. Bachmann H. G., Neues Jahrb. Min. 1953, 209—223. 24. Jarvis J. A. A., Acta Cryst. 6, 327—330 (1953). 25. Garcia—Blanco S., Gomis V., Abbad M., An. Real Soc. Espanola Fis y Quim. A 49, 115—126 (1953). 26. Foss O., Furberg S., Zachariasen W. H., Acta chem. scand. 8, 459—468 (1954). 27. Stanley E., Acta Cryst. 6, 187—196 (1953). 28. Foss O., Larsen P. A., Acta chem. scand. 8, 1042—1052 (1954). 29. Kanda F. A., King A. J., J. am. chem. Soc. 73, 2315—2319 (1951). 30. Foss O., Zachariasen W. H., Acta chem. scand. 8, 473—484 (1954).
31. Jeffrey G. A., Stadler H. P., J. chem. Soc. 1951, 1467—1474. 32. Broomhead J. M., Nicol A. D. J., Nature 160, 795 (1947). 33. Zachariasen W. H., Mooney R. C. L., Z. Krist. 88, 63—81 (1934). 34. Zachariasen W. H., Z. Krist. 89, 529—537 (1934). 35. Barnes W. H., Helvig G. V., Canadian J. Res. 4, 565—569 (1931). 36. Hägg G., Z. physik. Chem. B 18, 327—342 (1932). 37. Cox E. G., Jeffrey G. A., Stadler H. P., J. chem. Soc. 45, 1783—1793 (1949). 38. Westrik R., Mac Gillavry C. H., Acta Cryst. 7, 764—767 (1954). 39. Eriks K., Mac Gillavry C. H., Acta Cryst. 7, 430—434 (1954). 40. Livingston R. L., Brockway L. O., J. am. chem. Soc. 68, 719—721 (1946).

41. Foss O., Hadler V. E., *Acta chem. scand.* 8, 1032—1041 (1954). 42. Sörum H., *Acta chem. scand.* 7, 1—13 (1953). 43. Jeffrey G. A., *Acta Cryst.* 4, 58—63 (1951). 44. Wheatley P. J., *Acta Cryst.* 7, 68—72 (1954). 45. Mac Lennan G., Beevers C. A., *Acta Cryst.* 8, 579—583 (1955). 46. Smith J. P., Brown W. E., Lehr J. R., *J. am. chem. Soc.* 77, 2728—2730 (1955). 47. Zachariassen W. H., *Acta Cryst.* 1, 263—265 (1948). 48. Schulze G. E. R., *Z. physik. Chem. (B)* 24, 215—240 (1934). 49. West J., *Z. Krist.* 74, 306 (1930). 50. Levi G. R., Peyronel G., *Z. Krist.* 92, 100 (1935).
51. Romers C., Ketelaar J. A. A., Mac Gillavry C. H., *Acta Cryst.* 4, 114—120 (1951). 52. Decker H. C. J., *Rec. trav. chim.* 60, 413 (1941). 53. Decker H. C. J., Mac Gillavry C. H., *Rec. trav. chim.* 60, 153 (1941). 54. Kokkorokos P., *Z. Krist.* 99, 38—39 (1938). 55. Wyckoff W. G., *Crystal Structures* II, New York 1951, VIII, 4. 56. Money R. C. L., *Acta Cryst.* 1, 163—165 (1948). 57. Hiriyana R., Sakurai K., X-rays 5, 85—88 (1949). 58. Sundberg J., Sillén L. G., *Arkiv för Kemi* 1, 337—351 (1949). 59. Bachmann H. G., *Acta Cryst.* 6, 102 (1953). 60. Bachmann H. G., *Neues Jahrb. Min.* 1953, 209—223.
61. Wollan E. O., Shul C. G., *Phys. Rev.* 73, 830 (1948). 62. Quarashi M. M., Barnes W. H., *Amer. Mineralogist* 38, 489—500 (1953). 63. Donaldson D. M., Barnes W. H., *Amer. Mineralogist* 40, 580—596 (1955). 64. Syneček V., Hanic F., *Čs. Čas. Fys.* 4, 5—13 (1954). 65. Ketelaar J. A. A., *Z. Krist.* 95, 9—27 (1946). 66. Bailey M., Wells A. F., *J. chem. Soc.* 1951, 968—973. 67. Miller J. J., *Z. Krist.* 99, 32—37 (1938). 68. Miller J. J., *Z. Krist.* 94, 131—136 (1936). 69. Zachariassen W. H., Zeigler G. E., *Z. Krist.* 80, 164 (1931). 70. Clouse J. H., *Z. Krist.* 83, 161 (1932).
71. Hanic F., Madar J., *Chem. Zvesti* 2, 81 (1956). 72. Helmholz L., Foster W. R., *J. am. chem. Soc.* 72, 4971—4974 (1950). 73. West C. D., *Z. Krist.* 91, 480—493 (1935). 74. Cox E. G., Jeffrey G. A., Truter M. R., *Nature* 162, 259 (1948). 75. Zajev N. E., *Ž. obšč. Chim.* 25, 1844—1859 (1955).

Došlo do redakcie 24. XI. 1955