

Z o-nitranilínu sa pripravil redukciovú vodíkom pri použití Raney-niklu ako katalyzátora o-fenyléndiamín, b. t. 103° C, s výťažkom 90—95% teórie.

*Ústav organickej chémie
Slovenskej vysokej školy technickej
v Bratislave.*

S u m m a r y.

Rapid preparation of o-nitraniline and o-phenyldiamine. Modifying some conditions during the preparation of o-nitraniline from acetanilide and melting o-nitraniline by overheated water in a vacuum a substance of m. p. 72,5°C has been got. Extractions of 60,0 — 63,4% have been gained and the time of preparation has been shortened on 12 hours.

By a reduction with hydrogen and using Raney-nickel as catalysing substance, o-phenyldiamine m. p. 103°C has been got, gaining 90 — 95% of the theoretical proposal.

*Institute of Organic Chemistry
on the Slovak High Technical Coledge, Bratislava.*

1. G. Schultz: Die Chemie des Steinkohlenteers; č. vydanie sv. I., E. Ferber, Die Rohmaterialien (Braunschweig 1926), 182. 2. Bruns: Ber., 1954 (1895). 3. Hollemann, Hartogs, van der Linden: Ber. 44, 710 (1911). 4. Witt, Utermann: Ber. 39, 3903 (1906) 5. Sakellarios: Ber. 58, 2286 (1925) 6. Nietzki, Beckiser: Ber. 18, 295 (1885); Turner: Ber. 25, 986 (1892). 7. Wülfing: DRP 65212; Frdl. 3, 44 a DRP 66060; Frdl. 3, 45. 8. Jungahn: Ber. 33, 1366 (1900). 9. Zincke, Sintenis: Ber. 6, 123 (1873); Hübner: Ann. 209, 361 (1881). 10. Goldschmidt, Ingebrochtsen: Z. physik Chem. 48, 448 (1904) 11. Godschmidt, Eckhardt: Z. physik. Chem. 56, 400 (1906) 12. Hinsberg, König: Ber. 28, 2947 (1895); Organic syntheses, Coll. Vol. 2. 501, New York. 13. Borsche: Chem. Zentr. 1909, II, 1550 14. Rhode: Z. Elektrochem. 7, 339 (1900).

REFE R Á T Y

NOVÉ NÁHLADY NA CHEMICKÉ VÄZBY

MIROSLAV ZIKMUND

Od čias *Lavoisierových* (1743—1794), do ktorých môžeme klásť prvopočiatky vedeckého chemického bádania, až do začiatku 20. storočia boli náhlady na chemické väzby veľmi primitívne a nedokonalé. Predpokladalo sa, že všetky slúčeniny bez ohľadu na skupenstvo sú složené z molekúl navzájom rozlíšiteľných, ktoré obsahujú určitý a v danej slúčenine vždy ten istý počet atomov. Súdržnosť atomov v molekule sa pripisovala pritažlivým silám, zapríčineným tzv. „chemickou afinitou“, ktorej sídlo podľa týchto predstáv bolo v bodoch pritažlivosti na povrchu atomu. Ich počet

bol pre daný prvok charakteristický a udával jeho formálne mocenskévo (valenciu). V štruktúrnych vzorcoch sa smer priťažlivých síl, vychádzajúcich z bodov priťažlivosti, vyznačoval spojovacou čiarkou medzi jednotlivými navzájom spojenými atómami.

Ani *Wernerova* nauka (1905) neosvetlila tento problém z nového hľadiska. Podľa *Wenera* je totiž afinita daného prvku priťažlivá sila, ktorá pôsobí zo stredu atómu rovnomerne na povrch gule, predstavujúcej medze intramolekulárneho pohybu atómu v slúčenine. Príčinami a pôvodom tejto sily sa však ani *Werner* bližšie nezaoberal.

Atomy, skupiny atómov i jednoduché molekuly sa môžu často slúčiť na tzv. slúčeniny komplexné (koordináčné), o ktorých si *Werner* predstavoval, že majú svoje stavebné složky usporiadané okolo centrálného atómu vo dvoch sférach. Složky vnútornej sféry, ktorých počet udáva tzv. koordináčné číslo, sú k centrálnemu atómu pútané valenciami hlavnými a tvoria navzájom pevný celok, ktorý vo vodnom roztoku iba málo disociuje. Vo vzoroch komplexných slúčeníh vyznačujeme takéto celky hranatou zátvorkou. Vonkajšia sféra je umiestená vo väčšej vzdialenosti od centrálného atómu a na svoje složky, viazané menej pevnými vedľajšími valenciami, sa vo vodnom roztoku rozštiepi dokonale.

Wernerova nauka má teda predovšetkým charakter opisný a umožňuje nám po dôslednom zovšeobecnení komplexné slúčeniny roztriediť do týchto základných skupín:

1. slúčeniny s komplexným anionom (komplexy pričlenené), napr.: $K[Ag(CN)_2]$, $K_2[PtCl_6]$, $Na[OH]$ atď.,
2. slúčeniny s komplexným kationom (komplexy včlenené), napr. $[Ag(NH_3)_2]Cl$, $[Cr(H_2O)(NH_3)_5]Cl_3$, $[H.NH_3]Cl$ atď.,
3. soli vnútornekomplexné, v ktorých je kovový atóm viazaný hlavnou i vedľajšou valenciou na ten istý radikál. Vedľajšie valencie sa tu vyznačujú bodkovanými čiarami na rozdiel od valencií hlavných, ktoré sa značia plno.

Na správny základ bola otázka chemických väzieb položená až nemeckým bádateľom *Kosselom* a americkým bádateľom *Lewisom*, ktorí sa takmer súčasne (1916) a nezávisle na seba pokúsili pri riešení chemických problémov aplikovať *Bohrovu* teóriu (1913) o stavbe atómov.

Podľa *Bohrových* náhľadov môžu elektróny okolo jadra atómu obiehať iba po určitých diskontinuitných energetických hladinách (tzv. kvantových dráhach). Usporiadanie elektrónov na kvantových dráhach²⁶ vystihuje *Pauliho* princíp, z ktorého tiež vyplýva, že nie všetky jestvujúce elektrónové obaly sú rovnako stabilné. Najstálejšia je konfigurácia inertných plynov (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn), ktoré všetky (okrem He) majú na vonkajšej kvantovej dráhe 8 elektrónov (tzv. oktet). Chemické vlastnosti ostatných prvkov

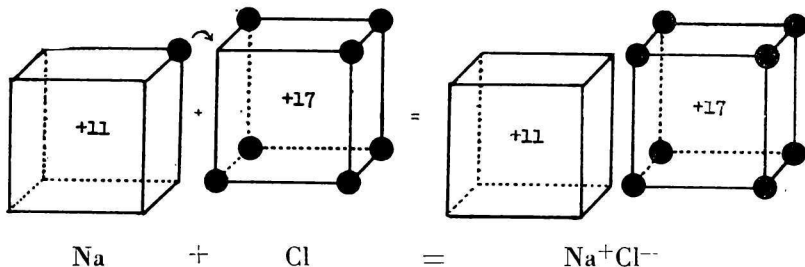
sú potom zapríčinené tým, že ich atomy prejavujú snahu dosiahnuť túto stabilnú konfiguráciu či už prirábaním do oktetu chýbajúcich alebo stratou nadbytočných elektrónov.

Z toho hľadiska je teda ľahko pochopiteľné, prečo sa inertné plyny neslučujú ani s ostatnými prvkami, ani vzájomne medzi sebou, a zostávajú až do hlbokých teplôt v plynnom stave ako jednoatomové molekuly. Analogicky môžeme elektrónom na vonkajšej kvantovej dráhe pripísať rozhodujúcu úlohu aj pri posudzovaní, či a ako budú spolu reagovať atomy ostatných prvkov.

Ak sa navzájom dostatočne priblížia atomy prvku, ktoré majú na vonkajšej kvantovej dráhe iba málo elektrónov, a atomy prvku, ktoré majú vonkajšiu kvantovú dráhu elektrónmi už takmer nasýtenú, vytvorí sa podľa *Koselových* predstáv v ä z b a p o l á r n a (heteropolárna). Atomy prvého prvku stratia toľko elektrónov, aby sa vytvorila konfigurácia inertného plynu najbližšie nižšieho a nabijú sa súčasne nadbytkom protónov v jadre pozitívne, čím vzniká elementárny k a t i o n. Uvoľnené elektróny doplnia kvantovú dráhu druhého prvku na konfiguráciu inertného plynu najbližšie vyššieho, čím vzniká elektronegatívne nabitý elementárny a n i o n.

Počet kladných (záporných) nábojov, ktorými sa kation (anion) líši od svojho elektroneutralného atomu, je jeho e l e k t r o m o c e n s t v o m pozitívnym (negatívnym). Dej, pri ktorom atom alebo ion elektróny odovzdáva (priberá), sa nazýva oxidácia (redukcia). Keď sa niektorý atom alebo ion oxyduje, musia sa iné atomy alebo ióny o ten istý počet nábojov redukovať. Takýto dej, pri ktorom dochádza k jednostrannému odovzdávaniu elektrónov, sa nazýva reakcia o x y d o r e d u k č n á, na rozdiel od reakcie rýdzochemickej, pri ktorej sa elektromocenstvá nemenia (napr. podvojný rozklad, neutralizácia).

Vznik elementárneho kationu a anionu si môžeme znázorniť napr. na *Langmuirových* kubických modeloch atomov, ktoré, prirodzene, pokladáme len za názorné pomôcky, a nie za verné obrazy skutočných atomov. Kation, ktorý vznikol z atomu stratou elektrónov, nemá už v rohoch krychle nijaké elektróny, lebo vytvoril konfiguráciu inertného plynu najbližšie nižšieho, ktorá by mala byť vyznačená vo vnútri krychle. Anion vznikol naproti tomu prirábaním elektrónov a vytvoril tak stabilný oktet inertného plynu najbližšie vyššieho.



Táto rovnica je však iba schematickým znázornením uvažovanej oxydoredukčnej reakcie a nevystihuje jej skutočný priebeh. Ani označenie vzniknutej slúčeniny vzorcom Na^+Cl^- nie je výstižné, lebo podľa *Coulombovho* zákona každý kation pôsobí elektrostatickou príťažlivosťou nielen na jediný anion, ktorému bol odovzdal svoj valenčný elektrón, ale na všetky okolo stojace aniony a naopak. Týmto príťahovaním sa opačne nabité ióny, ktoré si *Kossel* predstavoval ako ideálne gule, môžu priblížiť dotiaľ, kým sa nevytvorí rozvážený stav medzi odpudivými silami súhlasne (negatívne) nabitých elektrónových obalov.

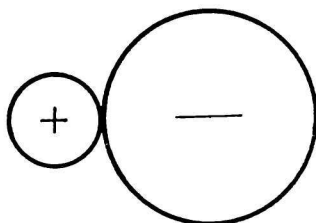
Vplyvom tohoto vzájomného príťahovania a odpudzovania sa kationy a aniony rytmicky poukladajú do určitých nepremenných polôh a vytvoria tak kryštalovú mriežku, v ktorej vykonávajú iba tepelné kmitavé pohyby.

Každý ion v mriežke sa chová ako samostatná chemická jednotka hmoty, nezávislá vo svojich reakciách na iných ionoch. Z teoretického hľadiska nie je pritom počet ionov v mriežke nijako obmedzený, čo sa prejavuje rôznou, úplne náhodnou veľkosťou kryštálov. Zväčšovanie sa kryštalu pri kryštalizácii si môžeme vysvetliť tým, že ióny na povrchu kryštalu nie sú tak dokonale elektricky neutralizované ako ióny vo vnútri kryštalovej mriežky. Táto nenasýtenosť ionov je najväčšia na rohoch kryštálov, menšia na hranách a najmenšia na plochách. V súhlase s tým prejavujú ionické kryštaly sklon rásť rýchlejšie na rohoch a hranách ako v strede kryštalových plôch, a nadobudnú tak, najmä pri rýchlej kryštalizácii, kostrovitý tvar.

Vzniknutý kryštal je navonok elektroneutrálny, lebo obsahuje rovnaký počet kationov a anionov. Všetky kryštaly tej istej látky majú pritom rovnaké percentuálne složenie, takže celý kryštal predstavuje akúsi veľkú molekulu, ktorej chemické vlastnosti nezávisia na veľkosti kryštalu. V mriežkových slúčeninách stráca teda pojem molekuly svoj pôvodný smysel.

Pri experimentálnom overovaní správnosti *Kosselovej* teórie sa zistilo, že nie vždy vystihuje skutočný stav s dostatočnou presnosťou. Ak by všetky polárne viazané slúčeniny obsahovali iba ióny s dokonalým guľovitým tvarom, potom by sa teoreticky vypočítaný dipolový moment η (súčin elektrického náboja e a vzdialenosti a medzi ťažiskom pozitívneho a negatívneho náboja dipólovej molekuly) musel rovnať dipólovému momentu zmeranému experimentálne.

Napr. pre idealizovanú molekulu NaI (v plynnom stave) platia tieto vzťahy:



polomer $\text{Na}^+ = 0,098 \text{ \AA}$

polomer $\text{I}^- = 2,20 \text{ \AA}$

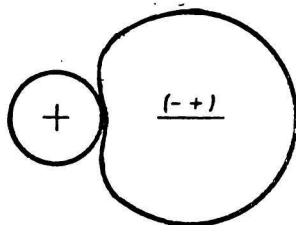
$$\eta = 4,8 \cdot 10^{-10} \times 3,18 \cdot 10^{-8} = 15,210^{-18}$$

Experimentálne zmeraná dipólový moment NaI je však iba $\eta = 4,9 \cdot 10^{-18}$. Príčinu tejto odlišnosti treba hľadať v rozdielosti polomerov a nábojov elementárneho kationu a anionu.

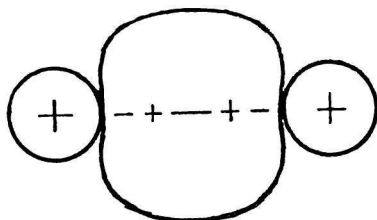
Ak sa atom oxydoval (redukoval), mal vzniknutý kation menší (anion väčší) polomer ako pôvodný atom, a to tým viac, čím pozitívnejšie (negatívnejšie) bolo mocenstvo vzniknutého ionu. Je to preto, lebo anióny majú vzhľadom na pozitívny náboj jadra nadbytok elektrónov, ich vonkajšia sféra je tu už teda značne uvoľnená. Naproti tomu elektrónový obal kationov je vplyvom prevládajúceho náboja v jadre pritiaľnutý úzko a pevne ku stredu ionu. Elektrostatická príťažlivosť medzi obidvoma opačne nabitými ionmi je tým väčšia, čím väčší je rozdiel medzi nábojom kationu a anionu a čím menšie sú polomery ionov.

Pri vzájomnom približovaní sa však začnú uplatňovať aj odpudivé sily elektrónových obalov a ióny ako pružné gule zmenia svoj tvar, deformujú sa. Súčasne sa vzájomným pôsobením elektrických polí náboje ionov sústredia na jednu stranu, ióny sa polarizujú. Táto deformácia, spojená s polarizáciou, sa pozorovateľne prejavuje najmä u anionov, a to tým viac, čím pozitívnejší je náboj deformujúceho kationu a čím väčší je rozdiel polomerov obidvoch ionov.

Molekulu NaI (v plynnom stave) si potom môžeme predstaviť takto:



Podobným spôsobom sa dá odvodiť spôsob deformácie v molekule, obsahujúcej dva malé elementárne kationy a jeden veľký elementárny anion:



Počet bezprostredne okolo daného ionu stojacich ionov s opačným nábojom v kryštalických slúčeninách udáva tzv. koordináčn é číslo, ktoré však nie je totožné s koordináčným číslom pre slúčeniny molekulárne, ako ho bol definoval *Werner*.

Veľké aniony sú tu deformované všetkými okolo stojacími kationmi. Zmena tvaru ionov spolu s ich pomernými veľkosťami a počtom ionov v molekule má preto rozhodujúci vplyv na kryštalový tvar. Tak napr. CdF_2 , obsahujúci iony približne rovnako veľké, kryštaluje v kubickej sústave, zatiaľ čo CdI_2 , obsahujúci veľký deformovaný anion I^- , má už kryštalovú mriežku vrstevnatú. (Pokračovanie).

O SPRÁVNE

CHEMICKO-TECHNOLOGICKÉ NÁZVOSLOVIE

Prosíme našich čitateľov, aby si opravili tieto tlačové chyby:
 Na str. 91 riadok 18 zdola má správne byť: boritý
 na str. 92 riadok 19 zdola má správne byť: fosforovodík
 na str. 93 riadok 1 shora má správne byť: *hydroxy*
 na str. 93 riadok 10 shora má správne byť: dichlórdifenyiltrichlórmetylmetan.

K návrhom na názvy chemických prvkov, uverejneným v č. 2. Chemických zvestí, zaslal doc. Dr. B. Stehlík tieto pripomienky:
 Navrhujem neskrátený názov *zirkónium*, aby sa tento prvok odlišil od nerastu zirkónu. Podľa gréckeho $\pi\rho\omega\tau\omicron\varsigma$ nech sa predlží prvá slabika v názve *prótaktinium*.

Odporúčam uviesť pravidlo o dĺžkach: *V názvoch, ktoré sa končia na -um alebo -ium, a to i keď je táto koncovka vynechaná, je predchádzajúca slabika dlhá vždy vtedy, keď za samohláskou nasleduje iba jedna spoluhláska.* Takto sa odôvodnia nielen navrhnuté názvy európium a fluór, ale i odchýlky od pôvodnej výslovnosti: gálium vedľa latinského gallium, berýlium vedľa beryllium a pod. Podľa toho potom treba uviesť dĺžku i v názve *tantál*. Výnimkou, ktorá potvrdzuje pravidlo, zostáva fosfor prevzatý z phosphorus.