

Summary.

A contribution to the constitution of orthotelluric acid.

Molecular compounds of orthotelluric acid with 12 molecules of butanol and with 18 molecules of propanol, ethanol or methanol are indicated by the osmosis through the rush membrane. Six hydroxyl groups in H_6TeO_6 are confirmed.

*Institut of Physical Chemistry,
Technical University, Bratislava.*

Literatúra.

1. F. Mylius, Ber. 34, 2208 (1901). — 2. E. Blanc, J. chim. phys. 18, 28 (1920). — 3. H. G. Baker, G. H. J. Adlam, J. Chem. Soc. 99, 504 (1911). — 4. E. Zintl, W. Morawietz, Z. anorg. Ch. 236, 372 (1938). — 5. E. Montignic, Bul. Soc. chim. V, 2, 864 (1935). — 6. L. M. Kirkpatrick, L. Pauling, Z. Krist. 63, 502 (1926). — 7. Passerini, M. A. Rollier, Atti R. Accad. Lincei VI, 21, 364 (1935). — 8. B. Gossner, O. Kraus, Z. Krist. 88, 298 (1934). — 9. L. Pauling, Z. Krist. 91, 367 (1935). — 10. V. M. Goldschmidt, Strukturbericht 1, 211 (1931). — 11. B. Stehlik, L. Balák, Chem. Zvesti 2, 6, 33, 69 (1948) — 12. C. S. Venkateswaran, Proc. Indian Acad. Sci. 7 A, 144 (1958); Brit. A. 1938, A I, 228. — 13. J. Gupta, Indian J. Physics 12, 223 (1938); Brit. A. 9138, A I, 555. — 14. J. H. Křepelka, L. Kubík, Chem. listy 42, 28 (1948); — 15: G. Schluck, Monatschr. 37, 489 (1916). — 16. B. Stehlik, Chem. zvesti 1, 97,129 (1947); Collection 12, 204 (1947).

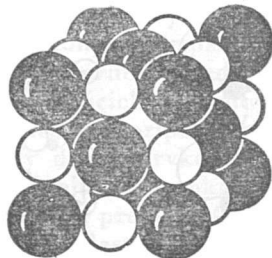
REFERÁTY

Nové náhľady na chemické väzby.

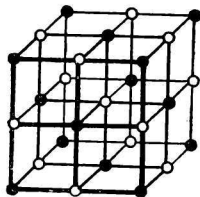
MIROSLAV ZIKMUND

(Pokračovanie).

Utvorit si obraz o tom, aká je architektúra chemických slúčenín v tuhom skupenstve, nám umožňuje predovšetkým štúdium interferencie röntgenových lúčov na štruktúrnej mriežke kryštálov. Slúčeniny, ktorých stavebné jednotky sú navzájom pútané výlučne elektrostatickou príťažlivosťou, si predstavujeme složené z rytmicky poukladaných, opačne nabitých iónových gúľ, ktoré sa



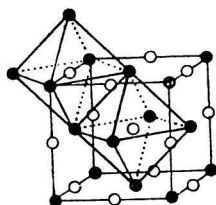
obr. 5.



obr. 6.

navzájom dotýkajú (obr. 5, usporiadanie iónov v kryštale chloridu sodného). V priestorových štruktúrnych mriežkach sa znázorňujú iba ťažiská jednotlivých štruktúrnych jednotiek (obr. 6, kryštalová štruktúrna mriežka chloridu sodného):

Ak je v kryštalovej štruktúrnej mriežke iba jeden druh štruktúrnych jednotiek, ide o mriežku jednoduchú. Mriežky složité si môžeme predstaviť složené z viacerých do seba vsunutých mriežok jednoduchých, takže ich priestorová ornamentika sa periodicky opakuje (obr. 7, plošne centrovaná kubická mriežka chloridu sodného):



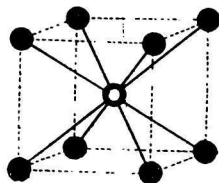
obr. 7.

Tvar kryštalovej štruktúrnej mriežky je ovplyvnený pomerými veľkosťami jednotlivých iónov, ako je to vidieť napr. na zidealizovanej dvojrozszernej schéme kryštálvej štruktúry LiCl , NaCl , KCl :

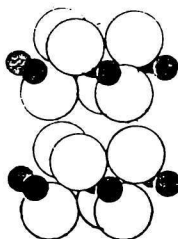


obr. 8.

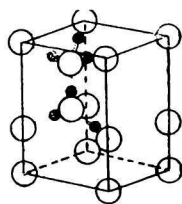
Ak sú polomery elementárneho katiónu a aniónu približne rovnaké, vytvorí sa mriežka kubickej súmernosti. Tak napr. CsCl (pomer iónových polomerov je menší ako 0,73) má kryštalovú štruktúru mriežku priestorovo (telesne) centrovanú (obr. č. 9.), v ktorej každý ión Cs^+ je obklopený ôsmymi iónmi Cl^- (koordináčn é číslo = 8). Chlorid sodný (pomer iónových polomerov je v menší ako 0,41) má už kryštalovú mriežku plošne centrovanú s koordináčným číslom 6 (obr. 6).



Obr. 6.



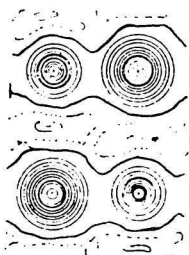
obr. 10.



obr. 11.

Sa zväčšujúcou sa deformáciou aniónu prechádza iónová mriežka v mriežku vrstevnatú (obr. 10, vrstevnatá mriežka CdJ_2): ba až v mriežku molekulovú, v ktorej sa už nevyskytujú elementárne ióny (obr. 11, jednoduchá hexagonálna mriežka I_2):

V iónových kryštáloch sa elektropozitívny náboj elementárneho katiónu nezruší rovnako veľkým elektronegatívnym nábojom susedného aniónu, ale ich silové polia zostávajú i naďalej guľovo symetrické. Vplyvom tohto každý elementárny katión pôsobí príťažlivou silou na všetky okolo stojace elementárne anióny, ktorých počet, závislý na elektromocenstvách iónov, na ich pomernej veľkosti a na ich polarizovateľnosti, udáva *koordináčné číslo*. Veľkosť príťažlivých síl a ich akosť sa dá vyjadriť na mapách elektrónových hustôt kryštálov, kde sa graficky (čiarami rovnakej nábojovej hustoty) znázorňuje pravdepodobnosť výskytu elektrónov v priestore okolo jednotlivých atomových jadier.



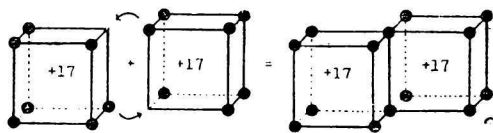
obr. 12.

Na obraze hustôt elektrónového obalu v kryštálovej štruktúrnej mriežke NaCl (obr. č. 12)¹⁵⁾ vidieť medzi jednotlivými iónmi „prázdne miesta“, ktoré naznačujú, že silové pole medzi susediacimi katiónmi a aniónmi nie je v priestore nijako usmernené. Je preto vonkoncom nesprávne hovoriť o „väzbe“ iónovej, iónogénnej, elektrovalentnej, resp. polárnej (heteropolárnej), lebo tu ide iba o vzájomné elektrostatické *prítahovanie* medzi všetkými v priestore dostatočne blízko stojacimi elementárnymi katiónmi a aniónmi.

Zo zmien tvaru kryštálovej štruktúrnej mriežky vplyvom deformovateľnosti jednotlivých iónov vyplýva, že tzv. „väzba polárna“ je iba extrémnym prípadom vzájomného pôsobenia medzi iónmi, ktorý je umožnený predovšetkým rovnakými polomerami navzájom sa prítahujúcich katiónov a aniónov.

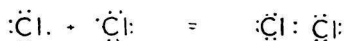
Druhý extrémny prípad nastáva, ak sa navzájom dostatočne priblížia atomy dvoch prvkov, ktorých vonkajšie kvantové dráhy sú už takmer doplnené na oktet, a ktorých polomery sa iba málo od seba líšia. Podľa predstáv *G. N. Lewisa* snaží sa každý z atomov nasýtiť vyslaním vlastných elektrónov kvantovú dráhu druhého atomu, na stabilný oktet. Vzniká tak nepretržité kmitanie vyslaných elektrónov okolo jadier obidvoch atomov, pričom na doplnen-

nie každého jedného miesta, chýbajúceho do vzniku oktetu, kmita vždy jedna dvojica elektrónov (od každého atómu po jednom), čo sa dá názorne ukázať na kubických modeloch atómov:

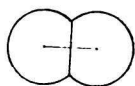


obr. 13.

Prenietnutím valenčných elektrónov z rohov krychle do roviny si odvodíme Lewisove symboly, znázorňujúce uvažovaný dej rovnako výstižne:



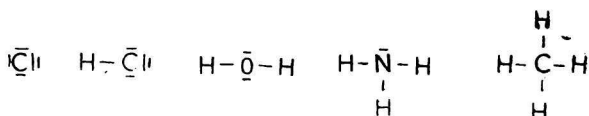
Čiastočným splynutím elektrónových obalov sa atomy približia, takže napr. molekula Cl_2 má potom približne takýto tvar (obr. 14):



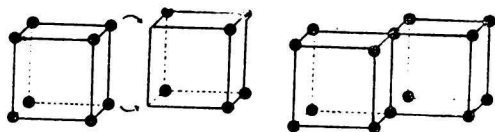
obr. 14.

Je prirodzené, že pri ich roztrhnutí by sa opäť vytvorily nestabilné elementárne atomy s neúplnými oktetmi, preto sa takéto dvojice atómov roztrhnutiu bránia. Súdržná sila, ktorá je prejavom tohoto odporu, sa nazýva chemická väzba a vzniknutý útvar je molekula. Ak väzbu tvoriaca dvojica elektrónov (tzv. dublet) patrila pôvodne dvom rôznym atómom (ako je tomu napr. v molekule Cl_2), ide o väzbu kovalentnú, čiže atomovú, apolárnu, nepolárnu. Ak sú atomy v molekule pútané výlučne nepolárnymi väzbami, potom sa ťažiská pozitívnych nábojov jadra a negatívnych nábojov elektrónov stotožňujú. Molekula je preto elektricky vyvážená, nemá nijaký pól, ani pozitívny, ani negatívny, názov väzba homopolárna je teda menej správny a výstižný.

Složitejšie vzorce chemických slúčenín, vyjadrené Lewisovými symbolmi, sú obyčajne veľmi neprehľadné, preto sa elektrónové dvojice píšú ako čiarky. Ak dublet spôsobuje väzbu, píšeme čiarku medzi sviazanými atómami, ak je dublet osamotený, píšeme čiarku pozdĺž symbolu daného prvku:

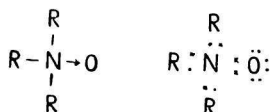


Podľa predstáv teórie o väzbách nepolárnych môžu byť osamelé dublety sdieľané aj iným atomom, ktorý nemá úplný oktet:



obr. 15.

Atom, ktorý elektróny dodáva, sa nazýva donor (t. j. darca), atom, ktorý elektróny prijíma, sa nazýva akceptor (prijemca). Vzniknutá väzba má ionogénnu povahu, preto sa často nazýva *väzba semipolárna*. Jej tvorba sa zväčša prejavuje vznikom tzv. slúčením komplexných, takže ju v literatúre niekedy nazývajú aj *väzba koordináčná*. Ak značíme elektrónový dublet, spôsobujúci chemickú väzbu čiarkou, treba semipolárnu väzbu znázorňovať šípkou smerujúcou k akceptoru:



(Pokračovanie).

Princíp štruktúry kremičitanov.

BLAHOŠLAV STEHLÍK

Kremičitany sa dajú rozdeliť podľa fyzikálnych vlastností do štyroch hlavných skupín: 1. ťažké bez nápadnej štiepatelnosti (napr. olivín alebo granát), 2. s nápadnou vláknitou štiepatelnosťou (asbest), 3. s nápadnou lístkovou štiepatelnosťou (slieda) a 4. ľahké bez nápadnej štiepatelnosti (živce). Medzi týmto prirodzeným rozdelením kremičitanov a ich empirickými vzorcami, ktoré sa odvodzujú od veľkého počtu čiastočne hypotetických kyselín kremičitých, niet súvislosti. Tak napr. od kyseliny metakremičitej sa odvodzuje diopsid $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, ktorý má štiepatelnosť vyáknitú, mastec $\text{H}_2\text{Mg}_3(\text{SiO}_3)_4$, ktorý má štiepatelnosť lístkovú a leucit $\text{KAl}(\text{SiO}_3)_2$, ktorý patrí k živcom. Naproti tomu v tej istej skupine sú kremičitany odvodené od rozličných kyselín. Napr. k živcom patrí okrem spomenutého leucitu, ktorý sa odvodzuje od kyseliny metakremičitej, aj anortit $\text{CaAl}_2(\text{SiO}_4)_2$, ktorý sa odvodzuje od kyseliny ortokremičitej, a albit $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, ktorý sa odvodzuje od kyseliny trojkremičitej. Hoci posledné dva živce majú celkom odlišné složenie, tvoria spolu rad smesných kryštálov, zvaných plagioklasy.