

## S ú h r n .

Osmometrickou metódou sa potvrdila forma uranylového iónu  $\text{UO}^{2+}_2$  a odmietla sa možnosť formy  $\text{U}(\text{OH})^{4+}_4$ .

Došlo 4. mája 1950.

Ústav fyzikálnej chémie  
Slovenskej vysokej školy technickej  
v Bratislave.

## S u m m a r y .

B. Stehlík: *To the structure of uranyl ion.* By the osmometric method using the rush membrane the form  $\text{UO}^{2+}_2$  is confirmed. The form  $\text{U}(\text{OH})^{4+}_4$  have been rejected.

Received May 4, 1950.

Institut of Physical Chemistry,  
Technical University, Bratislava.

## L i t e r a t ú r a .

1. R. A. Robinson — J. Wilson — H. S. Ayling: J. Amer. Chem. Soc. 64, 1469 (1942).
2. L. V. Coulter — K. S. Pitzer — W. M. Latimer: *ibid.* 62, 2845 (1940).
3. G. K. T. Conn — K. K. Wu: Trans. Farad. Soc. 34, 1483 (1938).
4. B. S. Satyanaryana: Proc. Ind. Acad. Sci. 15 A, 414 (1942).
5. H. W. Crandall: J. Chem. Phys. 17, 602 (1949).
6. M. Kasha: *ibid.* 17, 349 (1949).
7. B. S. Satyanaryana: J. Mysore Univ. 4, 57 (1943).
8. R. H. Betts — B. G. Harvey: J. Chem. Phys. 16, 1089 (1948).
9. H. C. Thomas: J. Amer. Chem. Soc. 66, 1664 (1944).
10. I. Fankuchen: Phys. Rev. 43, 1048 (1933).
11. J. Janok: Chem. zvesti 4, (1950).
12. B. Stehlík — A. Tkáč, Collection 14, 10 (1949).
13. M. Liška: Chem. zvesti, dosiaľ nepublikované.
14. D. D. Eley: Trans. Farad. Soc. 40, 192 (1944).

## Osmometrická štúdia katiónov

JÁN JANOK

Trstinovou blanou indikované molekulové slúčeniny jednomných alkoholov s látkami, ktoré obsahujú polárne kladné vodíky, vysvetlili B. Stehlík a A. Tkáč<sup>1)</sup> tak, že vodíkové mostíky medzi rozpustenou látkou a kyslíkom vody sa nahradzujú vodíkovými mostíkmi medzi rozpustenou látkou a alkoholom. Pretože katióny kovov sú hydratované, dá sa očakávať, že trstinová blana

bude indikovať ich molekulové slúčeniny s jednomocnými alkoholmi, keď sa alkoholmi nahradí hydratová voda.

Nakoľko v molekulových slúčeninách kovových kationov s alkoholmi niet vodíkových mostíkov, nebude pre trstinové čísla platiť zákonitosť, ktorú odvodili spomenutí autori z teórie vodíkového mostíka. V tejto práci usilujeme sa zistiť, s čím súvisia trstinové čísla kovových kationov.

### V ý s l e d k y.

K meraniu sa použilo chloridov, nakoľko k aniónu  $\text{Cl}^-$  sa alkoholy nekoordinujú, ako ukázal presvedčivo B. Stehlík<sup>2)</sup> pri pokusoch s anomálnym hydrochloridom anilínu.

Podľa doterajších skúseností sa predpokladalo, že trstinové čísla sú vždy celistvé. No, neskoršie sa ukázalo, že oblúky v osmotrických diagramoch sa nedajú vždy skonštruovať tak, aby ich priesečník ukazoval na celé číslo. Koordinácia kationov jednomocnými alkoholmi nie je tak presne zákonitá, ako koordinácia slúčenín schopných tvoriť vodíkové mostíky. Neúplnosťou trstinových čísel sa prejavuje akýsi štatistický priemer.

Výsledky meraní ukazuje tab. I, kde  $A$  značí atómovú váhu kationu a  $x_b$   $x_e$   $x_m$  trstinové čísla pre butanol, etanol a metanol.

Známe pravidlo, že trstinové číslo je tým väčšie, čím nižší je alkohol, opäť sa potvrdzuje.

Súčasne sa ukazuje druhé pravidlo, že trstinové číslo je tým väčšie, čím väčšia je atómová váha kationu. Že nezávisí na objeme iónu, ako by sa dalo očakávať podľa náuky o koordinácii,

T a b u l k a I.

chlorid	$A$	$x_m$	$x_e$	$x_b$	$\frac{x_m}{x_b}$	$\frac{x_e}{x_b}$	$\frac{x_m}{\sqrt{A}}$	$\frac{x_e}{\sqrt{A}}$	$\frac{x_b}{\sqrt{A}}$
litný	6,9	4,5	3,5	3	1,5	1,2	1,7	1,3	0,9
sodný	23,0	7	5,5	4,5	1,6	1,2	1,5	1,2	0,9
draselný	39,1	9	7	5,5	1,6	1,3	1,4	1,1	0,9
horečnatý	24,3	12	9,5	7,5	1,5	1,2	2,4	1,9	1,5
vápenatý	40,1	15	11	9,5	1,6	1,2	2,4	1,7	1,5
manganatý	54,9	17	—	11	1,6	—	2,2	—	1,5
zinočnatý	65,4	19	14	12	1,6	1,2	2,3	1,7	1,5
strontnatý	87,6	21	16,5	14	1,5	1,2	2,2	1,8	1,5
kademnatý	112,4	24	19	16	1,5	1,2	2,3	1,7	1,4
barnatý	137,4	—	21	18	—	1,2	—	1,8	1,5
hlinitý	27,0	16	—	10	1,6	—	3,1	—	1,9

stred

1,56 1,21

Tabuľka II.

ión	$r \text{ \AA}$	$x_b$
Mg <sup>++</sup>	0,65	8
Ca <sup>++</sup>	0,99	9,5
Zn <sup>++</sup>	0,74	12
Sr <sup>++</sup>	1,13	14
Cd <sup>++</sup>	0,97	16
Ba <sup>++</sup>	1,35	18

je zrejmé z tab. II, kde  $r$  je röntgenometricky zistený polomer iónu<sup>3)</sup> a  $x_b$  trstinové číslo pre butanol.

Hodnoty trstinových čísel závisia iste od viacerých faktorov. No, pokúsime sa nájsť aspoň hlavný princíp. Molekulové slúčeniny indikované trstinovou blanou sa tvoria priťahovaním dipólov alkoholu katiónmi. Keď sa alkohol priťahuje ku katiónu, stráca samostatnosť tepelného pohybu a je nútený pohybovať sa s ním spoločne. Alkohol môže sledovať pohyb katiónu tým ľahšie, čím pomalšie sa katión pohybuje. Podľa kinetickej teórie je priemerná kinetická energia za tej istej teploty u rôznych katiónov rovnaká:

$$\frac{1}{2}mv^2 = \text{konšt.},$$

kde  $m$  je hmotnosť katiónu a  $v$  rýchlosť jeho tepelného pohybu. Rýchlosť pohybu je teda nepriamo úmerná druhej odmocnине hmotnosti katiónu  $m$  a tým aj druhej odmocnине jeho atómovej váhy  $A$ . Čím väčšia je hodnota  $\sqrt{A}$ , tým pomalší je pohyb katiónu, tým ľahšie ho môže alkohol sledovať a teda tým viac alkoholu sa k nemu koordinuje. Graf I i tab. I ukazujú, že úmernosť trstinového čísla s  $\sqrt{A}$  je dosť dobre splnená.

Hodnota  $x/\sqrt{A}$  je závislá od náboja iónu. Dvojmocné katióny ju majú asi o polovinu väčšiu a ión hlinitý asi dva razy väčšiu ako ióny jednomocné.

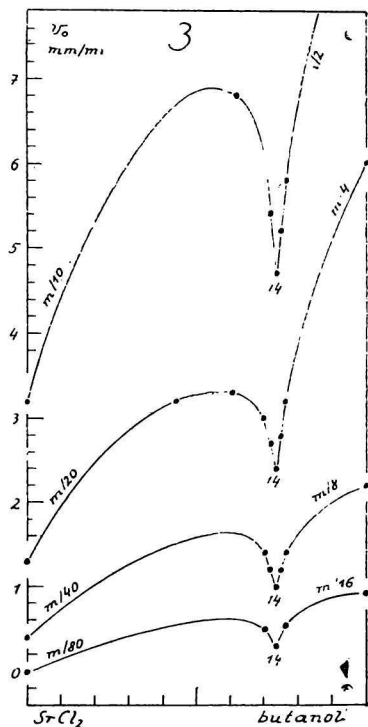
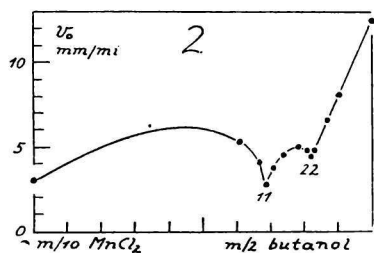
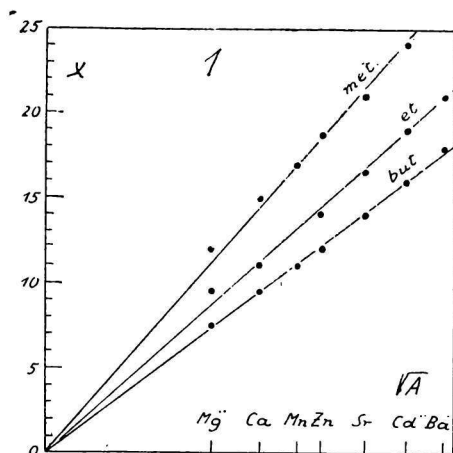
Čím ľahší je alkohol, tým ľahšie sleduje pohyb katiónu a tým viac jeho molekúl sa ku katiónu koordinuje. Preto sú trstinové čísla úmerné odmocnине z molekulovej váhy alkoholu  $M$ . Tento vzťah sa pekne potvrdzuje u trstinových čísel pre metanol a butanol (viď tab. I):

$$x_m : x_b = \frac{1}{\sqrt{M_m}} : \frac{1}{\sqrt{M_b}} = 1,52$$

Pre etanol a butanol platí pomer

$$x_e : x_b = \frac{1}{\sqrt{M_e}} : \frac{1}{\sqrt{M_b}} = 1,27$$

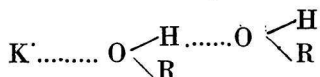
tiež dosť uspokojive.



Podľa *Debyeovej-Hückelovej* teórie silných elektrolytov<sup>4)</sup> je elektrostatické pole okolo iónu ovplyvňované elektrostatickým poľom iónovej atmosféry. Trstinové čísla mohli by potom byť závislé na koncentrácii roztoku. Pokus s chloridom strontnatým a butanolom (obr. 2) ukazuje, že tomu tak nie je. V medziach osemnásobného zredenia je vplyv elektrostatického poľa iónovej atmosféry zanedbateľný. Pokus súčasne ukazuje, že koncentrácia katiónov je úmerná koncentrácii roztoku a že elektrolyt je teda úplne disociovaný, ako to predpokladá *Bjerrum*.<sup>5)</sup>

Ostáva ešte otázka, či sú alkoholy okolo katiónu usporiadané do jednej vrstvy alebo do viacerých. Prvej možnosti nasvedčuje meranie s chloridom manganatým. Na osmometrickom diagrame (obr. 3) sa prejavily dva zlomy: okrem silného zlomu pri trstinovom čísle 11 sa objavuje ešte menej výrazný zlom pri dvojnásobnom trstinovom čísle 22. Podobný *vrchný tón* trstinového čísla, t. j. dvojnásobok trstinového čísla základného, pozoroval sa menej výrazne aj pri meraní chloridu manganatého s metanolom. U ostatných meraní, konaných predtým, nebol sledovaný priebeh osmometrického diagramu v odbore dvojnásobku trstinového čísla.

Zjav možno vysvetliť tak, že 11 butanolov utvorí prvú vrstvu, na ktorú sa potom viaže slabšími silami druhá vrstva podľa schémy



Podľa pravidiel pre trstinové čísla kovových katiónov mal by mať amónny ión trstinové čísla 6, 5, a 4. B Stehlik<sup>6</sup> však našiel hodnoty 3, 2 a 2. Pozoruhodné je tiež, že vodíkový ión<sup>7)</sup> má väčšie trstinové čísla ako litný. V oboch prípadoch ide o iný princíp koordinácie, ktorý bol vysvetlený tvorením sa vodíkových mostíkov.

### D i s k u s i a.

Predstava koordinácie dipólov k iónu je totožná s Hückelovou<sup>6)</sup> predstavou elektrického sýtenia dipólov vody pri výklade snižovania sa dielektrickej konštanty roztoku a s tým spojeného zvyšovania sa aktivného koeficientu s rastúcou koncentráciou. Podľa Hückela je elektrostatické pole v blízkosti iónov tak silné, že dipóly molekúl rozpúšťadla sa v ňom dokonale orientujú. Elektrostatické pole okolitých iónov nemá potom na túto orientáciu vplyv.

V súhlase s osmometrickým meraním sú aj polomery dvojnásobných katiónov namerané Lodgeovou<sup>9)</sup> metódou z vodivosti iónov vo vodnom a v alkoholickom roztoku. Priemerná hodnota 3 Å vo vodnom roztoku a 5 Å v metanole odpovedá jednoduchej solvatačnej vrstve. Polomer iónu s jednoduchou hydratačnou vrstvou je daný<sup>8)</sup>

priemerným polomerom katiónu	1,0 Å,
polomer viazaného kyslíka	0,6 Å,
a van der Waalsovým polom. H <sub>2</sub> O	1,4 Å,
spolu	3,0 Å.

Polomer iónu s jednoduchou solvatačnou vrstvou metanolu je daný

priemerným polomerom katiónu	1,0 Å,
priemerom viazaného kyslíka	1,2 Å
polomerom viazaného uhlíka	0,7 Å
van der Waalsovým polom. CH <sub>3</sub>	2,1 Å
spolu	5,0 Å,

Keby sme poznali, že trstinové číslo pre rôzne alkoholy je nepriamo úmerné druhej odmocnine z molekulevej váhy alkoholu, extrapolovali na vodu, dostali by sme hydratačné čísla približne dva razy väčšie, ako sú trstinové čísla pre butanol, pretože  $\sqrt{74} : \sqrt{18} = 2$ . Správnosť takejto extrapolácie je však pochybná, nakoľko 1) nie je isté, či by sa toľko molekúl vmestilo do jednej vrstvy okolo

katiónu a 2) molekuly hydratovej vody sa môžu vzájomne ovplyvňovať vytváraním vodíkových mostíkov, ako na to upozornil *D. D. Eley*<sup>11)</sup> Autor si predstavuje, že hydratačná vrstva má vlastnosti ľadu. Každý mol hydratačnej vody, ktorá obkolesuje ión, prispieva totiž k celkovej molárnej tepelnej kapacite za stáleho tlaku hodnotou 9 cal. grad<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>, ktorá je charakteristická pre ľad, zatiaľ čo u kvapalnej vody je táto hodnota 18 cal. grad<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>. Eley takto našiel, že všetky jednomocné katióny bez ohľadu na atómovú váhu koordinujú 4 molekuly vody a dvojmocné katióny 6 molekúl.

*W. Anderau*<sup>12)</sup> rozborom pohyblivosti iónov vo vodnom roztoku a hydratačného tepla usudzuje na podobnú hydrataciu: 4 molekuly vody u Li<sup>+</sup>, 6 u Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, 8 u K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>. Ďalšie molekuly vody, ktoré sprevádzajú ión pri elektrolyze, ukladajú sa pôsobením slabšej elektrickej sily do druhej vrstvy. Hydratačné čísla, ktoré zisťoval *J. Baborovský*<sup>13)</sup> z prevodových čísel, sú preto odlišné a závisia na koncentrácii roztoku.

### P o k u s n á č a s ť.

Podľa možnosti sa použilo najčistších chemikálií: LiCl Šenk, NaCl Kahlbaum, KCl p. a, MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O Kolář, CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O Merck, ZnCl<sub>2</sub> Kolář, SrCl<sub>2</sub> Šenk, BaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O Merck, MnCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O p. a, butanol p. a., etanol lekársky čistý, metanol Scherer.

Koncentrácie roztokov alkoholov sa preskúšali Zeisovým refraktometrom, koncentrácie roztokov chloridov titračne s použitím dusičnanu ortuťnatého, ktorý sa pripravil rozpustením kyslíčnika ortuťnatého v nadbytku kyseliny dusičnej a ktorého titer sa postavil na chlorid sodný. Indikátorom bol nitroprusid sodný.

T a b u l k a III.

chlorid	metanol			butanol			etanol		
	<i>m</i>	<i>m</i>	<i>A:B</i> <i>x</i>	<i>m</i>	<i>A:B</i> <i>x</i>	<i>m</i>	<i>A:B</i> <i>x</i>		
Li <sup>+</sup>	0,1	1	0,45 4,5	1	0,35 3,5	0,5	0,60 3		
Na <sup>+</sup>	0,1	1	0,70 7	1	0,55 5,5	0,5	0,90 4,5		
K <sup>+</sup>	0,1	2	0,45 9	1	0,70 7	0,5	1,10 5,5		
Mg <sup>2+</sup>	0,1	2	0,60 12	1	0,95 9,7	0,5	1,50 7,5		
Ca <sup>2+</sup>	0,1	2	0,75 15	1	1,10 11	0,5	1,90 9,5		
Mn <sup>2+</sup>	0,1	2	0,85 17	—	—	0,5	2,20 11		
Zn <sup>2+</sup>	0,1	2	0,95 19	1	1,40 14	0,5	2,40 12		
Sr <sup>2+</sup>	0,1	2	1,05 21	1	1,75 16,5	0,5	2,80 14		
Cd <sup>2+</sup>	0,1	2	1,20 24	1	1,90 19	0,5	3,20 16		
Ba <sup>2+</sup>	0,1	—	—	1	2,10 21	0,5	3,60 18		
Al <sup>3+</sup>	0,05	1	,80 16	—	—	0,5	1,00 10		

Osmometrické meranie sa vykonalo zvyčajným spôsobom. Výsledky sú shrnuté v tab. III, kde vedľa koncentrácie alkoholu  $m$  sa uvádza objemový pomer roztokov alkoholu a chloridu  $A:B$  vo smesi, ktorá odpovedá priesečníku oblúkov v osmometrickom diagrame, a napokon trstinové číslo  $x$ .

Autor ďakuje p. prof. Dr. B. Stehlíkovi za podnet k práci a za pomoc pri nej.

### S ú h r n .

Trstinové číslo kovových katiónov je tým väčšie, čím väčší je ich náboj. Pri tom istom náboji je úmerné druhej odmocine z jeho atómovej váhy a nepriamo úmerné druhej odmocnenie z molekulej váhy alkoholu. Tieto súvislosti sa prediskutovaly s hľadiska kinetickej teórie.

Došlo 12. apríla 1950.

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

### S u m m a r y .

J. Janok: *An osmometric study of cations.* The rush number of metallic cations is that more greather wath more greather is its charge. By the same charge is proportional to the root of its atomic weight and convertly proportional to the root of molecular weight of alcohol. This connections are discussed from the point view of the kinetic theory.

Received April 12, 1950

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

### L i t e r a t ú r a :

1. B. Stehlik — A. Tkáč: Collection 14, 10 (1949).
2. B. Stehlik: Chem. zvesti 3, 1 (1949),
3. L. Pauling: Nature of the chemical bond. Londýn 1938, Str. 346
4. P. Debye — E. Hückel: Phys. Z. 24, 185 (1923).
5. N. Bjerrum: Z. Elektrochem. 23, 321 (1918),
6. B. Stehlik: Chem. zvesti 2, 261 (1948); Collection 14, 608 (1949).
7. B. Stehlik: Chem. zvesti 1, 252 (1947); Collection 12, 516 (1947).
8. E. Hückel: Phys. Z. 26, 93 (1925),
9. Hartley — Raikes: Trans. Farad. Soc. 23, 394 (1927).
10. J. d'Ans — E. Lax: Taschenb. f. Chemiker u. Physiker. Berlin 1944. Str. 187 a 189,
11. D. D. Eley: Trans. Farad. Soc. 40, 192 (1944).
12. W. Anderau: Theoretische Chemie. Basel 1944. Str. 70.
13. J. Baborovský: Collection 1, 315 (1929).