

# Štruktúra kyseliny arzenitej

BLAIIOSLAV STEHLÍK

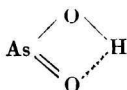
Vodný roztok kysličníka arzenitého reaguje ako veľmi slabá kyselina. F. M. R a o u l t,<sup>1)</sup> H. B i l t z<sup>2)</sup> a J. Z a w i d z k y<sup>3)</sup> zistili kryoskopicky, že v molekule kyseliny arzenitej je iba jeden atom arzenu. Zostáva však otázka, či je v roztoku kyselina metaarzenitá  $\text{HAsO}_2$  alebo ortoarzenitá  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ . I keď sú okrem metaarzenitanov typu  $\text{Me}^I \text{AsO}_2$  známe aj ortoarzenitany typu  $\text{Me}^{III} \text{AsO}_3$ , chová sa kyselina arzenitá pri neutralizácii len ako jednosýtna. R. T. T h o m s o n<sup>4)</sup> to dokázal titráciou za použitia rôznych indikátorov, J. T h o m s o n<sup>5)</sup> meraním neutralizačného tepla a R. C a r n a t e s c u a A. M e y e r<sup>6)</sup> meraním elektrickej vodivosti aj sníženia bodu mrazu smesi kyseliny arzenitej s hydroxydom sodným.

Kyselina arzenitá disociuje iba do prvého stupňa. Pre disociačnú konštantu našly sa hodnoty 2 až  $8 \cdot 10^{-10}$  rôznymi metódami: J. K. W o o d<sup>7)</sup> meraním elektrickej vodivosti a katalytického vplyvu na zmýdelnenie metylesteru kyseliny octovej, W. S. H u g h e s<sup>8)</sup>, H. T. S. B r i t t o n a P. J a c k s o n<sup>9)</sup> a napokon F. I s h i k a w a a I. A o k i<sup>10)</sup> meraním pH sklenenou elektródou, P. G o l d f i n g e r a H. D. S c h w e i n i t z<sup>11)</sup> kolorimetrickým meraním pH vo smesiach kyseliny arzenitej s hydroxydom sodným a konečne A. B. G a r r e t, O. H o l m e s a A. L a u b e l<sup>12)</sup> z rozpustnosti kysličníka arzenitého v hydroxyde sodnom. Iba P. G o l d f i n g e r a H. D. S c h w e i n i t z<sup>11)</sup>, ktorí pozorovali posunovanie sa dlhovlnnej hranice absorpčného pásu v ultrafialovom svetle u silne alkalických roztokov, sa domnievajú, že kyselina arzenitá disociuje i do druhého stupňa. Ich úsudok na jestvovanie ionov  $\text{H}_2\text{AsO}_3'$  a  $\text{HAsO}_3''$  sa zakladá na analogii s kyselinou siričitou, u ktorej sa podobný spektrálny zjav vysvetľuje disociáciou ionov  $\text{HSO}_3'$  na  $\text{SO}_3''$ .

Rozhodnutie o tom, či kyselina arzenitá má formu orto alebo meta, podáva osmotická metóda s trstinovou blanou. Pri forme orto by blana indikovala molekulovú slúčeninu s tromi jednomocnými alkoholmi podobne, ako je tomu u kyseliny boritej  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,<sup>13)</sup> ktorá má približne rovnakú disociačnú konštantu prvého stupňa. Pokus však ukázal, že sa nijaká takáto molekulová slúčenina nevytvorí. Rýchlosť osmózy trstinovou blanou do miešaní kyseliny arzenitej s jednomocným alkoholom sa totiž mení so složením roztoku podľa jediného plynulého oblúka v grafickom znázornení. Kyselina arzenitá nemá teda formu orto. Zostáva jediná možnosť, že má formu m e t a.

Prečo sa však s jednomocným alkoholom netvorí nijaká molekulová slúčenina — alebo ináč povedané — prečo vodík molekuly  $\text{HAsO}_2$  nie je schopný vytvoriť vodíkový mostík medzi vlast-

ným hydroxylovým kyslíkom a kyslíkom jednomocného alkoholu? To možno vysvetliť intramolekulovým vodíkovým mostíkom:

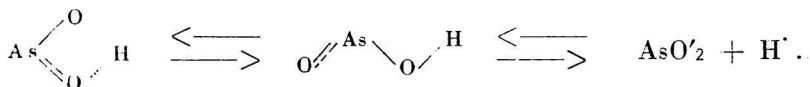


Pretože chelátové kruhy bývajú zvyčajne šesťčlenné alebo päťčlenné, treba ešte uvážiť, či je taký štvorčlenný kruh priestorove možný. Vzdialenosť atomov As—O u kysličníka arzenitého<sup>14)</sup> je 1,80 Å a valenčný uhol arzenu je 100<sup>0</sup>. Pre vzdialenosť kyslíkov v molekule HAsO<sub>2</sub> vychádza podľa toho hodnota

$$2 \cdot 1,80 \sin 50^{\circ} = 2,76 \text{ \AA,}$$

shodná so vzdialenosťou, ktorá bola röntgenospektrometricky nájdená pre kyslíky viazané spolu intermolekulovým vodíkovým mostíkom u řadu aj iných slúčenín.<sup>15)</sup> Intramolekulovým vodíkovým mostík v HAsO<sub>2</sub> je teda priestorove veľmi pravdepodobný.

Tak ako je tomu podľa G. Briedgleba<sup>16)</sup> všeobecne u všetkých chelátov, treba i u kyseliny arzenitej predpokladať rovnováhu medzi uzavretou formou cis a otvorenou formou trans, ktorá čiastočne disociuje:



Forma trans môže jestvovať len v takom malom množstve, že sa osmotickou metódou nedá zistiť. Táto forma je schopná tvoriť intermolekulový vodíkový mostík s anionom AsO<sub>2</sub> za vzniku komplexných ionov HAs<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a H<sub>2</sub>As<sub>3</sub>O<sub>6</sub>, ktoré dokázali A. B. Garrett, O. Holmes a A. Laube<sup>12)</sup> meraním rozpustnosti kysličníka arzenitého v hydroxyde sodnom. Túto čiastočnú asociáciu kyseliny arzenitej dosvedčuje i presné kryoskopické a ebullioskopické meranie, ktoré vykonali E. Anderson a Le Roy G. Story<sup>17)</sup>. Závislosť absorpcie ultrafialového svetla na alkalite roztoku kysličníka arzenitého súvisí s tým, že molekula, ktorá obsahuje arzén, sa s rastúcou koncentráciou hydroxydu ochudobňuje o vodík. To možno vysvetliť premenou HAsO<sub>2</sub> na komplexné aniony a odmietnuť tak spomenutý názor P. Goldfingera a H. D. Schweinitza, ktorý je v rozpore s inými uvedenými pozorovaniami.

#### S ú h r n.

Trstinová blana neindikuje nijakú molekulovú slúčeninu kyseliny arzenitej s jednomocným alkoholom. Kyselina arzenitá má formu meta s chelátovým kruhom.

## Summary.

*Structure of arsenious acid.* The rush membrane indicates no one molecular compound of the arsenious acid with the monohydric alcohol. The arsenious acid have a meta-form with a chelate ring.

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

### Literatúra.

1. F. M. **Roult**, Ann. Chim. Phys. (6), **2**, 84 (1884). — 2. **H. Biltz**, Z. physik. Chem. **19**, 422 (1896). — 3. **J. Zawidzky**, Ber. **36**, 1429 (1903). — 4. **R. T. Thomson**, Chem. News **49**, 119. (1884). 5. **J. Thomson**, Ber. **7**, 935, 1002. (1874). — 6. **R. Cernatescu—A. Meyer**, Z. physikal. Chem: A **160**, 305 (1952). — 7. **J. K. Wood**, J. Chem. Soc. **93**, 411 (1908). — 8. **W. S. Hughes**, J. Chem. Soc. **1928**, 491. — 9. **H. T. S. Britton—P. Jackson**, ibid. **1934**, 1048. — 10. **F. Ishikawa—I. Aoki**, Bull. inst. Phys. Chem. Res. Japan **19**, 136 (1940), Abstr. **1940**, A I, 321. — 11. **P. Goldfinger—H. D. Schweinitz**, Z. physikal. Chem. B **19**, 219 (1932). — 12. **A. B. Garret—O. Holmes—A. Laube**, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 2024 (1940). — 13. **B. Stehlik**, Chem. zvesti. **1**, 97 (1947). — 14. **J. d'Ans—E. Lax**, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Berlin 1943, str. 120. — 15. **W. G. Palmer**, Valency, Cambridge 1946, str. 230. — 16. **B. Briedgleb**, Z. Elektrochem. **50**, 55 (1944). — 17. **E. Anderson—Le Roy G. Story**, J. Amer. Chem. Soc. **45**, 1102 (1923).

## Štúdiá o rozpustnosti kofeinu vo vodnom roztoku salicylanu sodného

LUDOVIT KRASNEC

Rozpúšťacia schopnosť vodného roztoku salicylanu sodného pre kofein a iné slúčeniny je už dávno známa. Táto vlastnosť zaujímala hlavne kruhy lekárske a lekárske. V lekárskej praxi je dobre známy preparát Coffeinum natrium salicylicum, ktorý je oproti čistému kofeinu vo vode veľmi dobre rozpustný a preto sa tento preparát viac užíva ako čistý kofein. Z chemického hľadiska ide pri tejto látke len o smes, pretože sa dosiaľ nijakým spôsobom nedokázalo, či ide o molekulárnu slúčeninu. Na druhej strane je v medicíne známe, že účinok kofeinu na svalstvo je salicylanom sodným paralyzovaný.<sup>1</sup> Mechanizmus tohto účinku sa vysvetľuje zmenou celého radu fyzikálne chemických vlastností systému voda — salicylan sodný — kofein. Predovšetkým je to rozpustnosť kofeinu vo vodných roztokoch salicylanu sodného a ďalšie fyzikálne chemické vlastnosti takýchto roztokov. Z hľadiska čistej chémie sa tomuto javu nevenovala nejaká osobitná pozornosť. Preto opisovanie tohto javu nachádzame hlavne v literatúre lekárskej a lekárskej. V tejto literatúre nachádzame aj po-