Maisonneuve J., Séchage par infrarouge, Revue de l'Aluminium 23 (1946) č. 128.

Ing. Th. J. J. A. Manders, Infrarotstrahlung und ihre praktische Anwendung in Industrien, Elektrizitätverwertung 47 (1946) č. 11-12.

A. van Wijk. Ein Apparat für Behandlung mit infraroten Strahlen, Philips' technische Rundschau, 6. jg., H. 7.

Hydratácia aniónov

MIROSLAV LIŠKA, BLAHOSLAV STEHLÍK a ALEXANDER TKÁČ

Osmometrickými pokusmi s NH_4Cl (1) sa ukázalo, že $NH^{\cdot}_4$ vo vodnom roztoku nemá všetky štyri vodíky rovnocenné, ale jeden z nich je kladne polárny na rozdiel od zvyšných troch, ktorých polarita sa neprejavuje. Pokladajúc tento nález za veľmi významný, rozhodli sme sa podoprieť ho viacerými pokusmi.

Tabuľka I.

x	m	e	p	b
HNO_3	7	6	6	5
NH_4NO_3	6	5	5	4
△	1	1	1	1

a)

x	m	e	p	b
H_2SO_4	14	10	10	8
$(NH_4)_2SO_4$	12	8	8	6
△	2	2	2	2

b)

x	m	e	p	b
HBr	12	10	8	7
NH_4Br	11	9	7	6
△	1	1	1	1

c)

Tabuľka I, ktorá uvádza trstinové čísla kyseliny dusičnej, sírovej a bromovodíkovej a ich amónnych solí pre metanol m, etanol e, propanol p a butanol b, ukazuje, že rozdiel trstinových čísel kyseliny a jej amónnej soli △ je pre všetky alkoholy konštantný. Zmena jedného iónu $H^{\cdot}$ na $NH^{\cdot}_4$ je vždy spojená so zmenšením trstinového čísla o 1. Keď sa k amónnej soli koordinuje o 1 alkohol menej ako k príslušnej kyseline, je celkom jasné, že $NH^{\cdot}_4$ možno považovať za $H^{\cdot}$, ktorý má jedno koordinačné miesto obsadené čpavkom. Ukazuje sa však súčasne, že trstinové čísla rôznych kyselín a podobne aj rôznych amónnych solí nie sú rovnaké a že sa teda alkoholy koordinujú nielen ku katiónom, ale aj k aniónom.

Tabuľka II.

x_b	$2H^{\cdot}$	$2NH_4^{\cdot}$	$2Na^{\cdot}$	$2K^{\cdot}$
SO''_4	8	6	11	14
$2Cl'$	6	4	9	12
$\triangle$	2	2	2	2

Položme si preto otázku, či z nameraného trstinového čísla silného elektrolytu možno určiť trstinové čísla jednotlivých iónov. Tabuľka II, ktorá uvádza trstinové čísla kyseliny sírovej a chlorovodíkovej a niektorých ich solí pre butanol, ukazuje, že zmena aniónu SO_4'' na dva anióny Cl' je vždy spojená so zmenšením trstinového čísla o 2.

Keď zmena aniónu (ako ukazuje tab. II) je spojená so zmenou trstinového čísla o hodnotu, ktorá nezávisí od akosti katiónu, a keď opačne zmena katiónu (ako ukazuje tab. I) je spojená so zmenou trstinového čísla o hodnotu, ktorá nezávisí od akosti aniónu, vidno, že **trstinové číslo silného elektrolytu je aditívnou vlastnosťou jeho iónov.**

To znamená, že katióny koordinujú alkoholy nezávisle na aniónoch a anióny nezávisle na katiónoch. **Trstinové číslo silného elektrolytu je teda súčtom trstinových čísel jeho iónov.** To znamená, že katióny koordinujú alkoholy nezávisle na katiónoch. **Trstinové číslo silného elektrolytu je teda súčtom trstinových čísel jeho iónov.**

Z pokusne zistených trstinových čísel silných elektrolytov sa dajú ustáliť trstinové čísla jeho iónov vtedy, keď aspoň v jednom prípade je trstinové číslo jedného iónu známe. Tento prípad sa naskytol u anomálneho hydrochloridu anilínu $(C_6H_5NH_2)_2 . HCl$ (2), ktorý má trstinové číslo 4. Vodíkový ión je tu obkolesený dvoma dusíkmi a nekoordinuje alkoholy. Alkoholy sa aduujú po jednom ku 4 amínovým vodíkom katiónu $(C_6H_5NH_2)_2H^{\cdot}$ a nezvyšuje ani jeden, ktorý by sa koordinoval k aniónu Cl'. Trstinové číslo aniónu Cl' je teda 0 (nula). Potom trstinové čísla kyseliny chlorovodíkovej a chloridov sú trstinovými číslami katiónov.

Výsledky

Trstinové číslo aniónu NO' vypočítame, keď trstinové číslo HNO_3 zmenšíme o trstinové číslo HCl. Tabuľka IIIa ukazuje, že jeho hodnota pre všetky prvé štyri alkoholy je 2.

Tabuľka III.

x	m	e	p	b
HNO_3	8	6	6	5
HCl	6	4	4	3
NO'_3	2	2	2	2

a)

x	m	e	p	b
H_2SO_4	14	10	10	8
2HCl	12	8	8	6
SO''_4	2	2	2	2

b)

x	m	e	p	b
HBr	12	10	8	7
HCl	6	4	4	3
Br'	6	6	4	4

c)

x	m	e	p	b
HJ	15	13	13	12
HCl	6	4	4	3
J'	9	9	9	9

d)

Pri podobnom výpočte trstinového čísla SO''_4 v tab. IIIb zmenšuje sa trstinové číslo H_2SO_4 o dvojnásobok trstinového čísla HCl. Vychádza hodnota 2.

Z trstinových čísel HJ, ktoré sa vypočítaly z trstinových čísel NH_4J zväčšením o 1, vychádza v tab. IIIc pre trstinové číslo J' hodnota 9.

Na rozdiel od predošlých aniónov má Br' podľa tab. IIId trstinové čísla dve a to 6 pre metanol a etanol a 4 pre propanol a butanol.

Tabuľka IV.

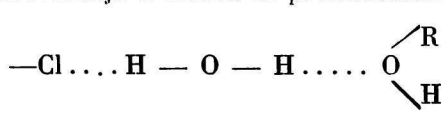
alkohol	kys. chlóroctová			kys. brómpropiónová			kys. jódoctová		
	x	H	Cl	x	H	Br	x	H	J
metanol	5	2	3	9	3	6	14	5	9
etanol	4	1	3	8	2	6	11	3	9
propanol	4	1	3	7	1	6	—	—	—
butanol	4	1	3	7	1	6	11	2	9

Pre porovnanie sa vykonaly ďalšie pokusy s organickými halogénkyselinami. Závislosť ich trstinových čísel, ktoré uvádza tab. IV, na akosti alkoholu pripíšeme, podľa doterajších skúseností, zmene koordinačného čísla karboxylového vodíka. Keď u kyseliny chlóroctovej a brómpropiónovej sa ku karboxylovému vodíku aduuje iba jeden butanol a keď skok v poradí trstinových čísel kyseliny jódoctovej pre metanol a etanol súvisí so skokom koordinačných čísel v prirodzenom rade číselnom, potom na atom chlóru zvyšujú 3 molekuly ktoréhokoľvek alkoholu, na atom brómu 6 molekúl a na atom jódu 9 molekúl.

Napokon sa ešte zistilo, že nitrometán má trstinové číslo 2 tak isto ako anión NO'_3.

Záver

Už v prvej zpráve (3) o kyseline chlóroctovej sa vysvetlilo, že alkoholy sa koordinujú k atomu Cl prostredníctvom vody podľa schémy



Zostala však otvorená otázka, či k atomu chlóru koordinujú 3 alkoholy prostredníctvom troch molekúl vody, alebo iba jednej. Ako sa už v inej zpráve (4) vysvetlilo, sú totiž možné iba dva prípady rovnakej koordinácie všetkých alkoholov k vodíkovému atomu: koordinácia buď 1, buď 3 alkoholov.

Najdené trstinové čísla halových prvkov v halogén-kyselinách 3, 6, 9 ukazujú svojím najväčším spoločným deliteľom 3 na druhú možnosť výkladu: k halovému prvku sa viažu 3 alkoholy prostredníctvom jednej molekuly vody. **K chlóru teda sa viaže 1 molekula vody, k brómu 2 a k jódu 3.** Prvá zo spomenutých možností, že by sa každý alkohol viazal k atomu halového prvku osobitným prostredníctvom vody, je vylúčená, pretože koordinácia $6H_2O$ k brómu a $9H_2O$ k jódu by ukazovala spolu s kovalentne viazaným uhlíkom na 7, resp. 10 koordinačných miest. To však nie sú čísla koordinačné.

Najväčší spoločný deliteľ trstinových čísel Br' 6 a 4 ukazuje na dve vodíkové centrá, t. j. 2 molekuly hydrátovej vody. Týmto sa podopiera správnosť nálezu, že u kyseliny α-brómpropiónovej sa viazalo k atomu Br 6 alkoholov prostredníctvom dvoch molekúl vody, a nie šiestich. Trstinové čísla aniónu J' súhlasia s trstinovými číslami atomu J a ukazujú opäť na 3 hydrátové H_2O.

Trstinové čísla aniónov SO''_4 a NO' ako aj nitrometánu majú hodnotu 2 a ukazujú na 2 molekuly hydrátovej vody.

Diskusia.

Atom J i ión J' hydratujú $3H_2O$, atom Br i ión Br' hydratujú $2H_2O$. Naproti tomu atom Cl hydratuje $1H_2O$, zatiaľ čo u iónu Cl' sa hydratácia nezistila. K týmto hydrátovým molekulám H_2O sa potom koordinujú alkoholy v molekulovej slúčenine, indikovanej trstinovou blanou. Naproti tomu kovové katióny, ako zistil J. Janok (5), koordinujú pomerne väčší počet alkoholov, a to priamo a podľa celkom iných pravidiel. V čom spočíva tento nápadný rozdiel medzi aniónmi a katiónmi?

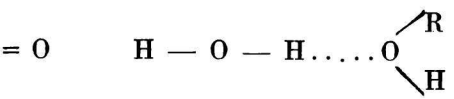
Ku kovovým katiónom sa priťahujú dipóly zápornými ťažiskami. Molekuly H_2O sa k nim priťahujú kyslíkmi a podľa D. D. Elleyho (6) sa súčasne medzi sebou spájajú vodíkovými mostíkmi do hydratačného obalu, ktorý má vlastnosti ľadu. Molekulové slúčeniny katiónov s alkoholmi vznikajú potom tak, že molekuly vody sa nahradia alkoholmi, ktoré sa ku katiónu neviažu vodíkovými mostíkmi a preto sa ani trstinové čísla nesprávajú pravidlami, odvodenými z teórie vodíkových mostíkov.

Ináč je to však u aniónov halových prvkov a podobne aj u atomov, ku ktorým sa priťahujú dipóly vody kladným ťažiskom. Tak napríklad k aniónu J' sa voda viaže vodíkom, ktorý vytvára mostík J — H — O. Takto viazané molekuly vody sa odpudzujú zápornými ťažiskami svojich dipólov nie iba od seba, ale aj od aniónu alebo polárne záporného atomu halového prvku. Tvorí sa preto hydrát s pomerne malým počtom molekúl vody, ktorý je tým menší, čím menší je atom halového prvku.

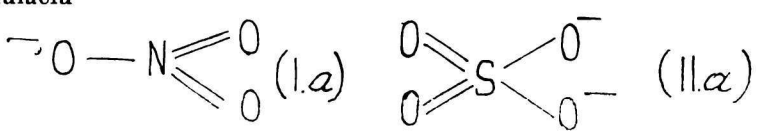
Hydrátové molekuly vody môžu potom viazať ďalšie molekuly vody vodíkovými mostíkmi k ich kyslíkom.

Trstinovou blanou indikované molekulové slúčeniny sa tvoria aj iným spôsobom než u katiónov. Alkohol nemôže nahradiť vodu, ktorá je spojená s halovým prvkom vodíkovým mostíkom, ale viaže sa na ňu. Voda, ktorá sprostredkuje spojenie atomu halového prvku s alkoholmi, má vodík zrejme silne polárny, lebo sa k nemu koordinujú 3 alkoholy. U aniónov sa však uplatňuje aj odpudivá sila ich elektrostatického poľa. U veľkého aniónu J' sa to, pravda, ešte neprejavuje, avšak u menšieho Br' sa ukazuje snížená koordinácia propanolu a butanolu, zatiaľ čo u malého Cl' a podobne aj u iónu F' (4) je koordinácia alkoholov vôbec znemožnená.

U kyslíkatých aniónov možno očakávať, že alkoholy sa aduujú prostredníctvom vody k tým atomom kyslíka, ktoré nenesú elektrický náboj, podľa schémy

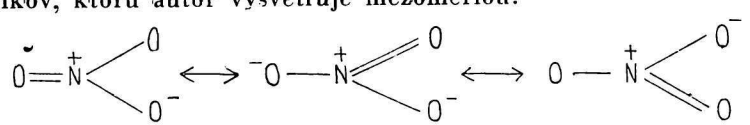


a že od záporne nabitých kyslíkov sa záporne polárne kyslíky alkoholov odpudzujú tak silne, že adícia prostredníctvom vody tu nenastáva. Potom hydratácia aniónov s 2 molekulami vody ukazuje na ich klasickú formuláciu



Ako však vysvetlíme odlišnosť röntgenometrických pozorovaní?

Dusičnanový anión, ako ukázal N. Elliott (9), tvoria tri kyslíky, ležiace vo vrcholoch pravidelného trojuholníka, v strede ktorého je dusík. Rovnaká vzdialenosť všetkých troch kyslíkov od dusíka ako aj 120-stupňové valenčné uhly dusíka svedčia o rovnocennosti všetkých troch kyslíkov, ktorú autor vysvetľuje mezomeriou:



(Ib)

Dusíku, ktorý v smysle oktetovej teórie môže byť najviac štvorväzný, pripisuje sa tu formálne kladný náboj. Formálnosť spočíva v tom, že kladný náboj nemusí byť umiestený na dusíku, ale môže byť rovnomerne rozložený na všetky atomy.

Trojskrutnú súmernosť aniónu NO'_3, pozorovanú röntgenometricky, možno potom vysvetliť mezomeriou troch foriem (Ia).

Počet väzieb medzi kyslíkom a dusíkom je tu daný priemernou hodnotou $1\frac{2}{3}$. Keď polomery atomov kyslíka a dusíka konvalentne viazaných

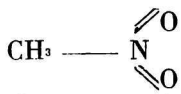
jednoduchou väzbou (7) sú 0,70 a 0,66 Å a viazaných dvojnou väzbou 0,60 a 0,55 Å, potom vzdialenosť medzi kyslíkom a dusíkom je

$$\frac{1\,(0{,}70 + 0{,}66) + 2\,(0{,}60 + 0{,}55)}{3} = 1{,}22\ \text{Å},$$

čo uspokojivo súhlasí s najdenou hodnotou 1,21 ± 0,01 Å, ktorú zistil N. Elliott.

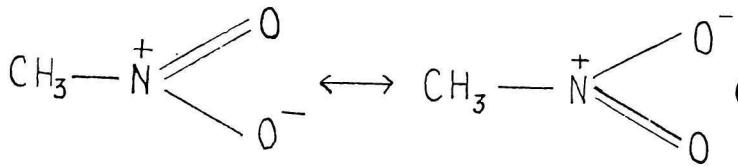
Trstinové číslo aniónu NO'_3 rovné 2 ukazuje na 2 molekuly hydrátovej vody, ktorá sa viaže ku kyslíkom, viazaným dvojnou väzbou v klasickom vzorci.

Podobne možno vysvetliť aj hydratáciu nitrometánu s 2 molekulami vody za predpokladu klasického vzorca



(IIIa)

nie však za predpokladu mezomerie, predpokladanej teóriou väznosti

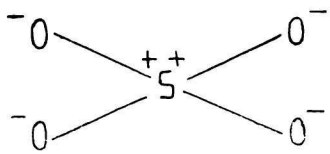


(IIIb)

Keď sa v roztoku aduuje voda k 2 kyslíkom, viazaným dvojnou väzbou, potom príťažlivosť medzi polárne kladným vodíkom vody a záporne rezonujúcimi elektrónmi poruší mezomeriu.

Vzorce Ib a IIIb, založené na oktetovej teórii väznosti, nevyhovujú osmometrickému pozorovaniu a treba ich odmietnuť.

Síranový anión má štvorstenovú štruktúru, ktorej súmernosť vyjadruje jednoducho vzorec



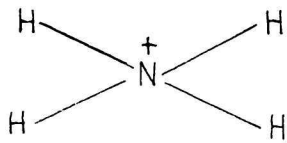
(IIb)

písaný podľa oktetovej teórie so štvorväznou sírou. L. Pauling (8) však namieta, že vzdialenosti medzi kyslíkom a sírou sú menšie než by zodpovedalo jednoduchým väzbám a svoju úvahu o všetkých možnostiach, ktoré by vysvetľovaly čiastočnú povahu dvojnej väzby, zakľučuje konštatovaním, že klasický vzorec (IIa) v početných obmenách mezomerných foriem vyhovuje celkom uspokojivo. Zatiaľ čo v kryštalovej mriežke sa umožňuje dokonalá mezomeria (IIa), v roztoku sa ku kyslíku, viazanému dvojnou väzbou, pripúta hydrátová voda, jej polárne kladný vodík priťahuje elektróny a tým mezomeriu poruší.

Rovnocennosť 4 kyslíkov vo vzorci (IIb), ktorý sa zakladá na oktetovej teórie väznosti, vráťme sa ešte k amónnemu iónu, ktorý sa píše ba ho odmietnuť.

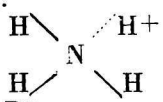
Pri úvahe o trstinových číslach kyslíkatých aniónov sa vysvetlilo, prečo sa k záporne elektricky nabitým kyslíkom neadunujú alkoholy prostredníctvom vody, pomlčalo sa však o tom, či hydratácia, ktorá sa tu takto neprejavuje, ozaj tu ani nie je. Hydratáciu, ktorá sa u aniónu SO''_4 prejavila iba na 2 kyslíkoch, vysvetlili sme porušením mezomerie. Keby záporné nabité kyslíky boly aj schopné viazať vodu, zrušila by sa tým príčina porušenia mezomerie a všetky 4 kyslíky by sa prejavily ako rovnocenné. Keďže sa však ukázaly nerovnocennými, vidno, že jestvuje iba tá hydratácia, ktorá sa prejavila indikáciou molekulovej slúčeniny s alkoholom.

Keď sa takto u aniónov SO''_4 a NO'_3 ukázala nepoužiteľnosť oktetovej teórie väznosti, vráťme sa ešte k amónnemu iónu, ktorý sa píše vzorcom



(IVa)

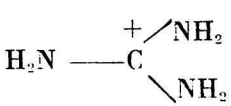
kde formálny kladný náboj dusíka treba si predstaviť rozložený na celý komplex. Podľa osmometrických meraní je však $NH^{\cdot}_4$ vo vodnom roztoku v podstate $H^{\cdot}$, ktorý má 1 koordinačné miesto obsadené molekulou NH_3:



(IVb)

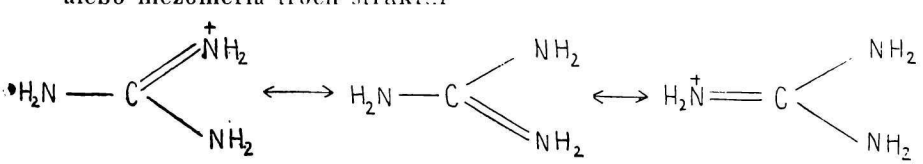
Röntgenometricky pozorovaná rovnocennosť všetkých 4 vodíkov v kryštaloch napr. NH_4F a NH_4HF dá sa potom vysvetliť mezomeriou 4 foriem (IVb). Vo vodnom roztoku je však táto mezomeria porušená hydratáciou kladne nabitého vodíka.

Pre potvrdenie tohto názoru preskúmal sa ešte aj guanidínový ión. Trojskrutnú súmernosť tohto iónu, ktorú A. Theilacker (10) zistil röntgenometricky, J. T. Edsall (11), J. Gupta (12), R. Ananthkrishan (13) rozborom Ramanovho spektra a L. Pauling, L. O. Brockway a J. V. Beach (14) podopreli kvantove-mechanickými dôvodmi, vyjadruje vzorec



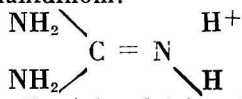
(Va)

alebo mezomeria troch štruktúr



(Vb)

Osmometrickými pokusmi sa však zistilo, že dusičnan guanidínu má tie isté trstinové čísla ako dusičnan amónny. Z toho je zrejmé, že guanidínový ión je v podstate vodíkový ión, ktorého jedno koordinačné miesto je obsadené guanidínom:



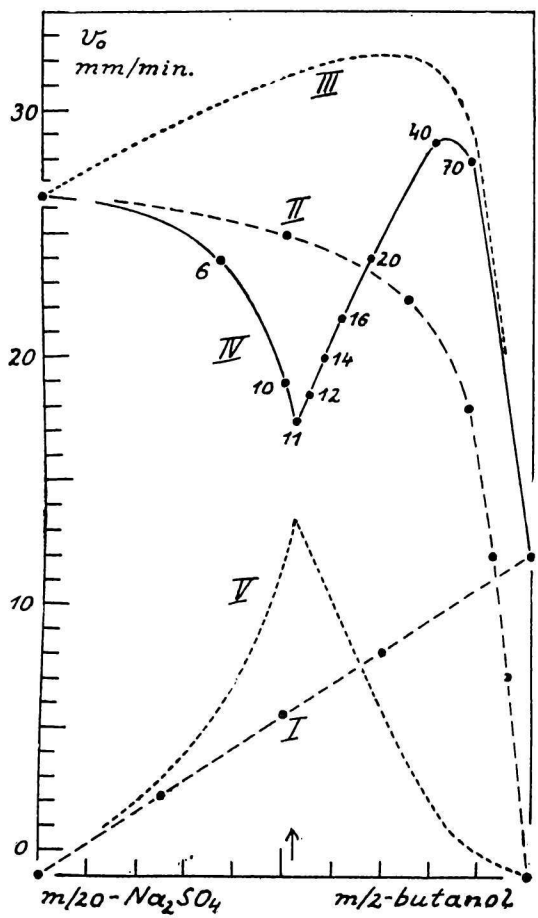
(Vc)

Mezomeria šiestich takýchto foriem vedie v kryštale k trojskrutnej súmernosti iónu. V_0 vodnom roztoku sa však táto mezomeria poruší molekulami vody, ktoré sa kyslíkmi hydratujú k H^+ a ktoré sa potom nahradzujú alkoholom pri indikácii molekulovej slúčeniny.

Pokusy.

Prehľad vykonaných meraní podáva tabuľka V, kde **m** sú koncentrácie látok **A** a **B**, **A:B** je objemový pomer použitých roztokov v smesi, ktorá zodpovedá priesečíku oblúkov v osmometrickom diagrame a **x** je najdené trstinové číslo látky **B**.

Trstinové čísla chloridov sa prevzaly z práce, ktorú uverejnil J. Janok



Tabuľka V.

č.	m	A	m	B	A : B	x
1	1	metanol	0,1	HNO_3	7 10	7
2	1	etanol	0,1	HNO_3	6 10	6
3	0,5	propanol	0,1	HNO_3	6 5	6
4	0,5	butanol	0,1	HNO_3	5 5	5
5	1	metanol	0,2	NH_4NO_3	6 5	6
6	1	etanol	0,2	NH_4NO_3	5 5	5
7	0,5	propanol	0,2	NH_4NO_3	10 5	5
8	0,5	butanol	0,2	NH_4NO_3	8 5	4
9	0,5	butanol	0,1	KNO_3	15 : 10	7,5
10	1	metanol	0,1	H_2SO_4	14 10	14
11	1	etanol	0,1	H_2SO_4	10 10	10
12	0,5	propanol	0,1	H_2SO_4	10 5	10
13	0,5	butanol	0,1	H_2SO_4	8 5	8
14	1	metanol	0,05	$(NH_4)_2SO_4$	12 20	12
15	0,25	etanol	0,005	$(NH_4)_2SO_4$	8 50	8
16	0,05	propanol	0,005	$(NH_4)_2SO_4$	8 10	8
17	0,05	butanol	0,005	$(NH_4)_2SO_4$	6 10	6
18	0,5	butanol	0,05	Na_2SO_4	11 10	11
19	0,5	butanol	0,05	K_2SO_4	14 10	14
20	1	metanol	1/4	HBr	12 4	12
21	1	etanol	1/4	HBr	10 4	10
22	0,5	propanol	1/4	HBr	8 2	8
23	0,5	butanol	1/4	HBr	7 2	7
24	1	metanol	1/6	NH_4Br	11 6	11
25	1	etanol	1/6	NH_4Br	9 6	9
26	0,5	propanol	1/6	NH_4Br	14 6	7
27	0,5	butanol	1/6	NH_4Br	12 : 6	6
28	1	metanol	1/6	NH_4J	14 6	14
29	1	etanol	1/6	NH_4J	12 6	12
30	0,5	propanol	1/6	NH_4J	12 3	12
31	0,5	butanol	1/6	NH_4J	11 3	11
32	2	metanol	1/2	k. brómpropiónová	9 4	9
33	1	etanol	1/2	k. brómpropiónová	8 2	8
34	1	propanol	1/2	k. brómpropiónová	7 2	7
35	0,5	butanol	1/2	k. brómpropiónová	7 1	7
36	2	metanol	1/10	k. jódoctová	7 10	14
37	2	etanol	1/10	k. jódoctová	6 10	12
38	0,5	butanol	1/10	k. jódoctová	11 : 5	11
39	2	metanol	1	nitrometán	2 2	2
40	0,5	butanol	1	nitrometán	4 1	2
41	2	metanol	1/4	guanidínnitrát	7 8	7
42	1	etanol	1/4	guanidínnitrát	5 4	5
43	0,5	butanol	1/4	guanidínnitrát	4 2	4

Pri pokusoch so síranmi sa na osmometrických diagramoch pozorovaly veľmi nápadné maximá (viď obr.), ktoré nemajú zvláštny význam a dajú sa vysvetliť takto: Zatiaľ čo rýchlosť osmózy do roztoku neelektrolytu je úmerná koncentrácii roztoku (priamka I pre butanol), rýchlosť osmózy do roztoku síranu rastie s koncentráciou roztoku spomalene (krivka II pre Na_2SO_4), jej hodnoty sú však nápadne vysoké. Keby sa pri osmóze do smesi obidve rýchlosti sčítaly, vznikla by krivka III. Skutočná rýchlosť však indikuje molekulovú slúčeninu dvoma spolu sa pretínajúcimi oblúkmi IV. Rozdiel medzi skutočnou rýchlosťou osmózy (IV) a rýchlosťou, očakávanou podľa smešovacieho počtu (III), mení sa so složením roztoku podľa krivky V. Tento rozdiel rastie s oboch strán k najväčšej hodnote pri složení roztoku, ktoré zodpovedá indikovanej molekulovej slúčenine.

Súhrn.

Jódový atom v kyseline jódoctovej, ako aj anión J' hydratujú sa 3 molekulami H_2O, brómový atom v kyseline α-brómpropiónovej ako aj anión Br' hydratujú sa 2 molekulami H_2O, chlórový atom v kyseline chlóroctovej hydratuje sa 1 molekulou H_2O. U aniónu Cl' sa hydratácia neprejavuje.

Ion SO''_4 hydratuje sa 2 molekulami vody a NO'_3 tiež s 2. Výklad tejto hydratácie nasvedčuje klasickým vzorcom. Podľa oktetovej teórie väznosti písané vzorce SO''_4 a NO'_3 nevyhovujú. Guanidínový ión je vodíkový ión koordinovaný molekulou guanidínu.

Ústav fyzikálnej chémie
Slovenskej vysokej školy technickej
v Bratislave.

Došlo 30. júna 1950.

Literatúra

1. *B. Stehlík:* Chem. zvesti *2*, 261 (1948), Collection, 14, 608 (1949).
2. *B. Stehlík:* Chem. zvesti *3*, 1 (1949).
3. *B. Stehlík* a *A. Tkáč:* ibid. *4*, 164 (1949).
4. *B. Stehlík* a *M. Liška* ibid. *4*, 64 (1950).
5. *J. Janok:* ibid. *4*, (1950).
6. *D. D. Elley:* Trans. Farad. Soc. *40*, 192 (1944).
7. *L. Pauling:* The nature of the chemical bond. Ithaca 1948. 2 vyd. Str. 164.
8. *L. Pauling:* ibid., str. 240.
9. *N. Elliott:* J. Amer. Chem. Soc. *59*, 1380 (1937).
10. *A. Theilacker:* Z. Krist. *76*, 303 (1931); *90*, 51, 256 (1935).
11. *J. T. Edsall:* J. Phys. Ch. *41*, 133 (1937).
12. *J. Gupta* J. Ind. Ch. S. *13*, 575 (1936).
13. *R. Ananthkrishnan:* Proc. Ind. Acad. Sci. A *5*, 200 (1937).
14. *L. Pauling, L. O. Brockway* a *J. V. Beach:* J. Amer. Chem. Soc. *57*, 2705 (1935).