

Sušenie infračerveným žiarením

STEFAN LUSCOŇ

Hvezdár W. Herschel pozoroval r. 1801 stúpanie teplomeru aj vtedy, keď ho posunul smerom za červené spektrum. Z toho usudzoval, že za červeným spektrom existuje ešte ďalšie žiarenie neviditeľné, zvané infračervené. Niekedy sa volá aj tepelným žiarením, ale omylom, pretože každé žiarenie spôsobuje rovnaký tepelný efekt na ľudský organizmus, keďže tepelný vjem zo žiarenia vzniká vlastne premenou v teplo pokožkou absorbovanej žiarivej energie. Ináč každé žiarenie absorbované dáva tepelný účinok 860 kcal/kWh., preto niet dôvodu, aby sa len infračervené žiarenie menovalo tepelným.

Od Herschelovho objavu uplynulo mnoho času, kým sa vyšetrily vlastnosti infračerveného žiarenia a kým si toto žiarenie našlo upotrebenie v technickej praxi. Najnovšie technika sušenia siahla po tomto spôsobe sušenia, keďže doterajšie spôsoby majú značné nedostatky. Dostiaľ sa totiž sušenie dialo teplom, ktoré sa privádzalo predmetu buď vedením alebo prúdením. Keďže organické látky sú zlým vodičom tepla, obmedzuje sa prvý spôsob sušenia na nevyhnutné minimum. Pri sušení prúdením tepla nastáva veľká strata energie únikom do okolia a preto sa prešlo k prenosu tepla žiarením. Pri tomto prenose tepla vlastne vyžiarená energia sa absorbuje látkou a tým mení v teplo. Žiada sa preto, aby sa čím väčšie množstvo energie absorbovalo. Ideálne by bolo, keby sa všetka vyžiarená energia pohltila, t. i. aby nenastal nijaký odraz ani priepustnosť žiarenia pri ožarovaní predmetu.

Problém si žiada vyriešiť dve otázky: ktorý rozsah vlnových dĺžok žiarenia voliť pre maximálnu absorpciu a ako dosiahnuť maximálnu intenzitu žiarenia v oblasti volenej vlnovej dĺžky. Prvá otázka teoreticky nie je vyriešená, lebo skoro každá látka má svoje vlastné intervaly spektra s maximálnou absorpciou a preto túto otázku možno riešiť dosiaľ len experimentom.

Druhú otázku problému vyriešil Wien (1896). Wienov posúvací zákon hovorí, že dĺžka vlny λ_m na ktorú pripadá relatívne maximálna energia E_γ žiarenia pri teplote T , je daná vzťahom

$$\lambda_m = \frac{\text{konšt.}}{T} \quad \text{čiže}$$
$$\lambda_m T = \text{konšt.} \quad (= 0,2885 \text{ cm grad.})$$

t. j. čím vyššia teplota, tým sa maximálna energia žiarenia posunuje ku kratším dĺžkam vln. Zmenou teploty možno teda posunúť toto maximum pre volený rozsah. Množstvo tejto energie pre vlnovú dĺžku λ udáva Planckov vyžarovací zákon. Pre absolútne čierne teleso tento zákon znie

$$E_{\lambda} = \frac{C_1}{\lambda^5} \frac{1}{e^{C_2/\lambda T} - 1}$$

kde $C_1 = 2\pi hc^2$, $C_2 = \frac{hc}{k}$, $k = \frac{R}{N}$ (R je plynová konštanta, N je

Avogadrovo číslo, c rýchlosť svetla, h Planckova konštanta). Pre iné telesá Planckov zákon neplatí, ale je nám vodidlom.

Ako som uviedol, zvyšovaním teploty možno posúvať maximum energie žiarenia na ľubovoľný vlnový rozsah, lenže aj v tom naše možnosti sú obmedzené vlastnosťami materiálu, z ktorého je zdroj žiarenia zhotovený. Pri vyšších teplotách sa materiál vyparuje. Ale technika sušenia ani nepotrebuje sa uchýľovať k takým vysokým teplotám. Pre sušenie v potravinárskom sektore úplne vyhovuje vlnový rozsah žiarenia, spadajúci medzi 10,000 Å — 20,000 Å s relatívnym maximom energie žiarenia v spektrálnom obsahu 12,000 Å — 16,000 Å, čo zodpovedá pre wolframové vlákno teplote 1,200 — 3,000° K (abs. teplota). Tento vlnový rozsah vykazuje výhodnú absorpciu a najmenšiu reflexiu pri potravinárskych produktoch. Čerstvé rastlinné látky obsahujú veľké množstvo vody, ktorú treba odstrániť sušením pri cca 60° C. aby sa nepoškodili bunky, vitamíny a iné pre výživu dôležité látky. Najvýhodnejšiu absorpciu pre vodu vykazuje vlnový rozsah 10,000 Å — 12,000 Å. Prílišná absorpcia je nežiadúca, lebo by nastalo otenlenie len na povrchu látky a zohriatie celého materiálu by sa ďalej dialo vedením tepla, čomu sa chceme vyhnúť. Voľba vlnového rozsahu závisí aj na väzbe vody, složení látky a hrúbky sušenej vrstvy.

Pri práci na Výskumnom ústave Priemyslu výživy robili pokusy s týmto novým spôsobom sušenia. Ako zdroja žiarenia použili Philipsovu infrafarčnú lampu 250 W s wolframovým vláknom teploty 2200° K, vákuovú, znútra vákuovo poaluminovanú pre veľmi dobré reflektujúce vlastnosti (absorpcia 10% zrkadlickej plochy). Otvor lampy bol z vápnikového skla, ktoré do 25000 Å vyzakovalo len 10% absorpciu. Lampa mala formu parabolického zrkadla pre lepšiu koncentráciu vyžiarenéj energie v kolmom smere. Touto lampou sušili na ústave zelený hrášok vrstvy 10 mm. Čas sušenia bol 2 hod. 30 min., spotreba 1 kWh/kg. Pri strúhanej mrkve vrstvy 5 mm čas sušenia bol 3 hod., spotreba 1,2 kWh/kg. Čas sušenia sa oproti sušeniu teplým vzduchom skrátil až 5 násobne. Rozhoduje pritom aj hrúbka vrstvy, čo je podmienené tým, ako som uviedol, že vyžiarená energia musí sa absorbovať celou hmotou a nielen povrchom, aby sme sa vyhlí ohrievaniu vedením tepla vrstvami.

Možno súdiť, že v potravinárskom priemysle spôsob sušenia ovocia a zelenín infračervenými lúčami nielen pre svoju ľahkú manipuláciu, ale najmä pre svoju rýchlosť a kvalitu obsadí popredné miesto. Výskumné práce v tomto smere všade intenzívne pokračujú.

Literatúra

Maurice Dérivé, Le séchage par rayonnement infrarouge. Elektrizitätverwertung 21 (1947) č. 11-12.

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, BLAHOŠLAV STEHLÍK a ALEXANDER TKÁČ

Osmometrickými pokusmi s NH_4Cl (1) sa ukázalo, že NH_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
Δ	1	1	1	1

a)

x	m	e	p	b
H_2SO_4	14	10	10	8
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	12	8	8	6
Δ	2	2	2	2

b)

x	m	e	p	b
HBr	12	10	8	7
NH_4Br	11	9	7	6
Δ	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 Δ je pre všetky alkoholy konštantný. Zmena jedného iónu H^+ na NH_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_4^+ možno považovať za H^+ , 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	$2H^+$	$2NH_4^+$	$2Na^+$	$2K^+$
SO_4^{2-}	8	6	11	14
$2Cl^-$	6	4	9	12
Δ	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^{2-} 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 kationu, a keď opačne zmena kationu (ako ukazuje tab. I) je spojená so zmenou trstinového čísla o hodnotu, ktorá nezávisí od akosti aniónu, vidno, že **trstinové číslo silného elektrolytu je aditívnu vlastnosťou jeho iónov.**

To znamená, že kationy koordinujú alkoholy nezávisle na aniónoch a anióny nezávisle na kationoch. Trstinové číslo silného elektrolytu je teda súčtom trstinových čísel jeho iónov. To znamená, že kationy koordinujú alkoholy nezávisle na kationoch. 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 naskytl u anomálneho hydrochloridu anilínu $(C_6H_5NH_2)_2 \cdot HCl$ (2), ktorý má trstinové číslo 4. Vodíkový ión je tu obkolesený dvoma dusíkmi a nekoordinuje alkoholy. Alkoholy sa adujú po jednom ku 4 aminovým vodíkom kationu $(C_6H_5NH_2)_2H^+$ 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 kationov.

V ý s l e d k y

Trstinové číslo aniónu NO_3^- 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	x	m	e	p	b
HNO_3	8	6	6	5	H_2SO_4	14	10	10	8
HCl	6	4	4	3	$2HCl$	12	8	8	6
NO_3^-	2	2	2	2	SO_4^{2-}	2	2	2	2

a)

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_3^{2-} v tab. IIIb znižuje sa trstinové číslo H_2SO_4 o dvojnásobok trstinového čísla HCl. Vychádza hodnota 2.

Z trstinových čísel HJ, ktoré sa vypočítali 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.

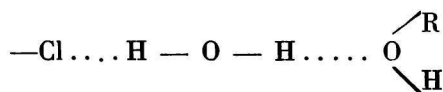
alkohol	kys. chlór octová			kys. brómpropiónová			kys. jódoctová		
	x	H	Cl	x	H	Br	x	H	J
metanol	5	2	3	9	3	6	14	5	9
etanol	4	1	3	8	2	6	11	3	9
propanol	4	1	3	7	1	6	—	—	—
butanol	4	1	3	7	1	6	11	2	9

Pre porovnanie sa vykonali 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 chlór octovej 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^- .

Z á v e r

Už v prvej zpráve (3) o kyseline chlór octovej sa vysvetlilo, že alko holy 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 svojim 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 $6\text{H}_2\text{O}$ k brómu a $9\text{H}_2\text{O}$ 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 podporia 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^{2-} a NO_3^- ako aj nitrometánu majú hodnotu 2 a ukazujú na 2 molekuly hydrátovej vody.

Diskusia.

Atom J i ión J' hydratujú $3\text{H}_2\text{O}$, atom Br i ión Br' hydratujú $2\text{H}_2\text{O}$. Naproti tomu atom Cl hydratuje $1\text{H}_2\text{O}$, zatiaľ čo o 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?

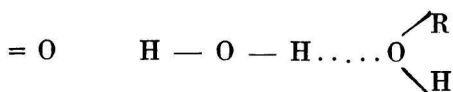
Ku kovovým katiónom sa priťahujú dipóly zápornými ťažiskami. Molekuly H_2O sa k nim priťahujú kyslíkmi a podľa D. D. Elleryho (6) sa súčasne medzi sebou spájajú vodíkovými mostíkmi do hydratačného obalu, ktorý má vlastnosti ľadu. Molekulové slúčeniny katiónov s alkoholmi vznikajú potom tak, že molekuly 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 $\text{J} - \text{H} - \text{O}$. 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.

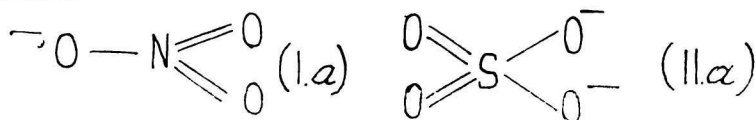
Hydrátové molekuly vody môžu potom viazať ďalšie molekuly vody vodíkovými mostíkmi k ich kyslíkom.

Trstinovcu blanou indikované molekulové slúčeniny sa tvoria aj iným spôsobom než u kationov. 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

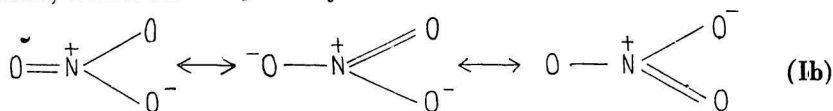


a že od záporne nabitých kyslíkov sa záporne polárne kyslíky alkoholov odpudzujú tak silne, že adícia prostredníctvom vody tu nenastáva. Po- tom hydratácia aniónov s 2 molekulami vody ukazuje na ich klasickú formuláciu



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:



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 umiestnený na dusíku, ale môže byť rovnomerne rozložený na všetky atomy.

Trojskrtnú 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

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

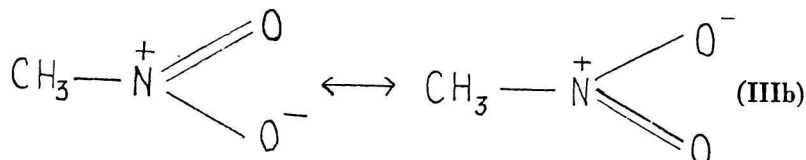
čo uspokojivo súhlasí s nájdenou hodnotou $1,21 \pm 0,01 \text{ Å}$, ktorú zistil N. Elliott.

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



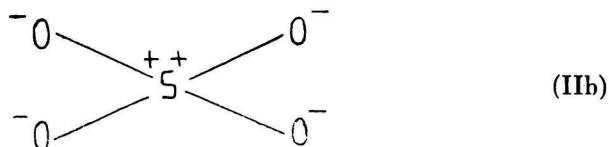
nie však za predpokladu mezomerie, predpokladanej teóriou väznosti



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.

Vzorci Ib a IIIb, založené na oktetovej teórii väznosti, nevyhovujú osmotrickému pozorovaniu a treba ich odmietnuť.

Síranový anión má štvorstenovú štruktúru, ktorej súmernosť vyjadruje jednoducho vzorec

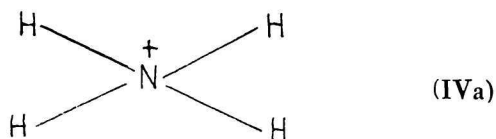


písaný podľa oktetovej teórie so štvorväznou sírou. L. Pauling (8) však namieta, že vzdialenosti medzi kyslíkom a sírou sú menšie než by zodpovedalo jednoduchým väzbám a svoju úvahu o všetkých možnostiach, ktoré by vysvetľovali čiastočnú povahu dvojnej väzby, zakľučuje konštatovaním, že klasický vzorec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

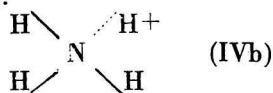
Rovnocennosť 4 kyslíkov vo vzorci (IIb), ktorý sa zakladá na oktetovej teórii väznosti, vráťme sa ešte k amónnemu iónu, ktorý sa píše ba ho odmietnuť.

Pri úvahe o trstinových číslach kyslíkatých aniónov sa vysvetlilo, prečo sa k záporne elektricky nabitým kyslíkom neaduuujú 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^{2-}_4 prejavila iba na 2 kyslíkoch, vysvetlili sme porušením mezomerie. Keby záporne nabité kyslíky boli aj schopné viazať vodu, zrušila by sa tým príčina porušenia mezomerie a všetky 4 kyslíky by sa prejavily ako rovnocenné. Keďže sa však ukázali nerovnocennými, vidno, že jestvuje iba tá hydratácia, ktorá sa prejavila indikáciou molekulovej slúčeniny s alkoholom.

Keď sa takto u aniónov SO^{2-}_4 a NO^{3-}_3 ukázala nepoužiteľnosť oktetovej teórie väznosti, vráťme sa ešte k amónnemu iónu, ktorý sa píše vzorcom

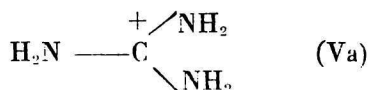


kde formálny kladný náboj dusíka treba si predstaviť rozložený na celý komplex. Podľa osmometrických meraní je však NH_4^+ vo vodnom roztoku v podstate H^+ , ktorý má 1 koordinačné miesto obsadené molekulou NH_3 :

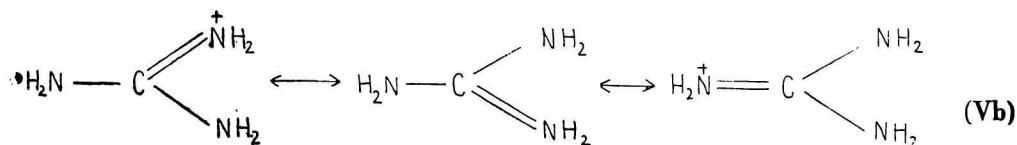


Röntgenometricky pozorovaná rovnocennosť všetkých 4 vodíkov v kryštaloch napr. NH_4F a NH_4HF dá sa potom vysvetliť mezomeriou 4 foriem (IVb). Vo vodnom roztoku je však táto mezomeria porušená hydratáciou kladne nabitého vodíka.

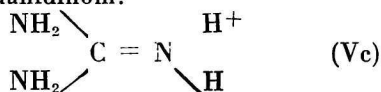
Pre potvrdenie tohto názoru preskúmal sa ešte aj guanidínový ión. Trojskrutnú súmernosť tohto iónu, ktorú A. Theilacker (10) zistil röntgenometricky, J. T. Edsall (11), J. Gupta (12), R. Ananthkrishnan (13) rozborom Ramanovho spektra a L. Pauling, L. O. Brockway a J. V. Beach (14) podopreli kvantovo-mechanickými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



alebo mezomeria troch štruktúr



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:

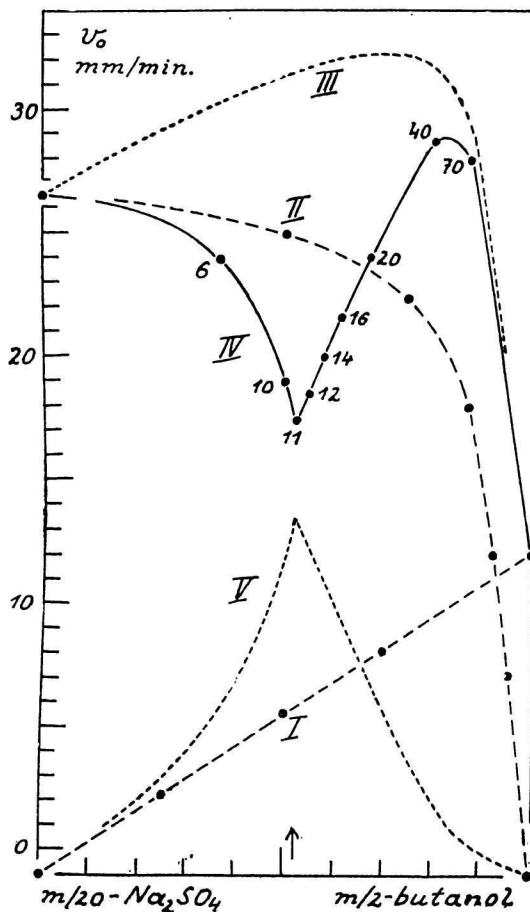


Mezomeria šiestich takýchto foriem vedie v kryštale k trojskrutnej súmernosti iónu. Vo vodnom roztoku sa však táto mezomeria poruší molekulami vody, ktoré sa kyslíkmi hydratujú k H^+ a ktoré sa potom nahradzujú alkoholom pri indikácii molekulovej slúčeniny.

P o k u s y .

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 priesečníku 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 ₄ NO ₃	6 5	6
6	1 etanol	0,2 NH ₄ NO ₃	5 5	5
7	0,5 propanol	0,2 NH ₄ NO ₃	10 5	5
8	0,5 butanol	0,2 NH ₄ NO ₃	8 5	4
9	0,5 butanol	0,1 KNO ₃	15 : 10	7,5
10	1 metanol	0,1 H ₂ SO ₄	14 10	14
11	1 etanol	0,1 H ₂ SO ₄	10 10	10
12	0,5 propanol	0,1 H ₂ SO ₄	10 5	10
13	0,5 butanol	0,1 H ₂ SO ₄	8 5	8
14	1 metanol	0,05 (NH ₄) ₂ SO ₄	12 20	12
15	0,25 etanol	0,005 (NH ₄) ₂ SO ₄	8 50	8
16	0,05 propanol	0,005 (NH ₄) ₂ SO ₄	8 10	8
17	0,05 butanol	0,005 (NH ₄) ₂ SO ₄	6 10	6
18	0,5 butanol	0,05 Na ₂ SO ₄	11 10	11
19	0,5 butanol	0,05 K ₂ SO ₄	14 10	14
20	1 metanol	$\frac{1}{4}$ HBr	12 4	12
21	1 etanol	$\frac{1}{4}$ HBr	10 4	10
22	0,5 propanol	$\frac{1}{4}$ HBr	8 2	8
23	0,5 butanol	$\frac{1}{4}$ HBr	7 2	7
24	1 metanol	$\frac{1}{6}$ NH ₄ Br	11 6	11
25	1 etanol	$\frac{1}{6}$ NH ₄ Br	9 6	9
26	0,5 propanol	$\frac{1}{6}$ NH ₄ Br	14 6	7
27	0,5 butanol	$\frac{1}{6}$ NH ₄ Br	12 : 6	6
28	1 metanol	$\frac{1}{6}$ NH ₄ J	14 6	14
29	1 etanol	$\frac{1}{6}$ NH ₄ J	12 6	12
30	0,5 propanol	$\frac{1}{6}$ NH ₄ J	12 3	12
31	0,5 butanol	$\frac{1}{6}$ NH ₄ J	11 3	11
32	2 metanol	$\frac{1}{2}$ k. brómpropiónová	9 4	9
33	1 etanol	$\frac{1}{2}$ k. brómpropiónová	8 2	8
34	1 propanol	$\frac{1}{2}$ k. brómpropiónová	7 2	7
35	0,5 butanol	$\frac{1}{2}$ k. brómpropiónová	7 1	7
36	2 metanol	$\frac{1}{10}$ k. jódoctová	7 10	14
37	2 etanol	$\frac{1}{10}$ k. jódoctová	6 10	12
38	0,5 butanol	$\frac{1}{10}$ 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	$\frac{1}{4}$ guanidínnitrát	7 8	7
42	1 etanol	$\frac{1}{4}$ guanidínnitrát	5 4	5
43	0,5 butanol	$\frac{1}{4}$ guanidínnitrát	4 2	4

Pri pokusoch so síranmi sa na osmometrických diagramoch pozorovali 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 sčítali, 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 smešovacího 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.

S ú h r n .

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 chlórctovej hydratuje sa 1 molekulou H_2O . U aniónu Cl^- sa hydratácia neprejavuje.

Ión SO_4^{2-} 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^{2-} 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.

L i t e r a t ú r a

1. B. Stehlik: Chem. zvesti 2, 261 (1948), Collection, 11, 608 (1949).
2. B. Stehlik: Chem. zvesti 3, 1 (1949).
3. B. Stehlik a A. Tkáč: ibid. 4, 164 (1949).
4. B. Stehlik 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 1918. 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).