

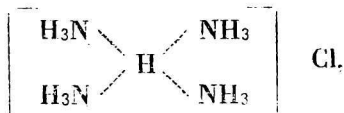
Osmometrická štúdia čpavku.

BLAHOŠLAV STEHLIK

V kritickom prehľade teoretických i pokusných prác o vodnom roztoku čpavku odôvodňujú P. F. van Velden a J. A. A. Ketelaar,¹⁾ že molekuly NH_3 sa spájajú s molekulami H_2O iba vodíkovým mostíkom. Netvorí sa teda hydroxyd, ktorý pokusne nebol dokázaný a ktorý podľa teoretických úvah by musel byť silne disociovaný, keby jestvoval. Zásaditosť roztoku čpavku vysvetľujú A. Smith a S. Postma²⁾ tým, že disociáciou vody vzniklé ióny H^+ sa slučujú s NH_3 na komplexné ióny NH_4^+ . Ióny OH^- , ktoré spôsobujú zásaditosť roztoku, vznikajú teda disociáciou vody a nie disociáciou $[\text{NH}_4]\text{OH}$.

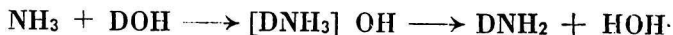
Spôsob spojenia NH_3 s H_2O vodíkovým mostíkom nie je dosiaľ pokusne zistený. Nakoľko radikál OH je polárnejší ako NH , pokladá sa za pravdepodobnejšie, že sa tvorí amoniakát vody $\text{HOH} \cdots \text{NH}_3$, kde vodík vody tvorí mostík k dusíku čpavku, a nie hydrát čpavku $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}\text{NH}_2$, kde by vodík čpavku tvoril mostík ku kyslíku vody. Týmto spôsobom sa dá vysvetliť i druhá slúčenina čpavku s vodou, ktorú termickou analýzou našiel Pickering³⁾ a nazval ju kysličníkom amonným, totiž ako amoniakát $\text{H}_3\text{N} \cdots \text{HOH} \cdots \text{NH}_3$.

Pôsobením kyselín na čpavok sa tvoria soli amonné (napr. NH_4Cl), z ktorých sa disociáciou odštiepuje komplexný kation NH_4^+ . V tomto komplexe možno pokladať dusík za ústredný atom s koordinačným číslom 4. Aby sme zdôraznili odlišnosť vodíka viazaného vedľajšou valenciou od troch vodíkov viazaných valenciami hlavnými, môžeme za ústredný atom pokladať formálne ión vodíka, ktorý koordinuje jednu molekulu čpavku. Koordináciu vodíka vysvetľuje A. Werner⁴⁾ aj anomálne amonné soli, napr. $4\text{NH}_3 \cdot \text{HCl}$ so štruktúrou



ktorá je analogická s amoniakátmi kovových solí, napr. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$.

Proti uvedeným názorom niet pokusných presvedčivých námetok. Keď napr. G. N. Lewis⁵⁾ ukázal na možnosť výmeny vodíka vo čpavku za deutérium podľa schémy



nepokladá to W. A n d e r a u⁶⁾ za dôkaz rovnocennosti všetkých štyroch vodíkov v komplexe $[\text{NH}_4]$, pretože vplyvom tepelného pohybu atomov môžu si dva vodíky, z ktorých jeden je viazaný k dusíku hlavnou valenciou a druhý valenciou vedľajšou, vymeniť miesta, alebo — aby sme sa presnejšie vyjadrili — u týchto vodíkov môže nastať výmena elektrónových dráh.

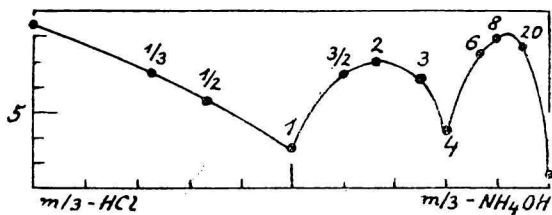
Nakoľko však niet dosiaľ ani opačného presvedčivého dôkazu, že v ióne NH_4^+ má jeden z vodíkov odlišné vlastnosti od troch ostatných, pokúsime sa o toto potvrdenie štúdiou osmotrickou.

V ý s l e d k y m e r a n i a .

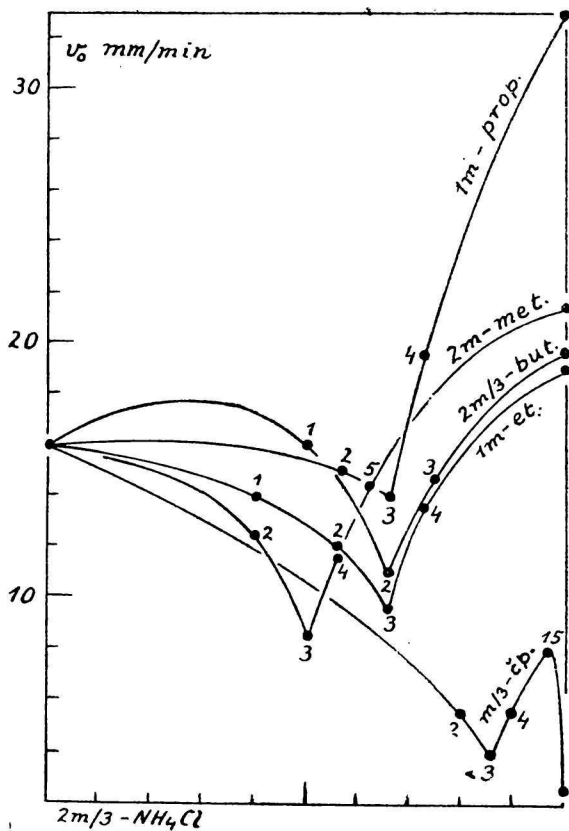
Rýchlosť osmózy trstinovou blanou do miešánin zriedeného čpavku a alkoholu sa mení so složením roztoku plynule. Trstinová blana tu neindikuje molekulovú slúčeninu. Vodíky čpavku nie sú natoľko kladne polárne, aby sa k nim adoval alkohol hydroxylovým kyslíkom. Potom je pravdepodobné, že sa k čpavku neaduje kyslíkom ani voda. Tým sa podopiera pravdepodobnosť druhej možnosti, že sa voda aduje k čpavku vodíkom.

Krivka, ktorá znázorňuje závislosť počiatocnej extrapolovanej rýchlosti osmózy na složení roztokov pripravených miešaním $m/3$ čpavku a $m/3$ kyseliny chlorovodíkovej, ukazuje dva zlomy (obr. 1). Prvým zlomom pri pomere 1 : 1 indikuje sa vznik salmiaku $\text{NH}_3 \cdot \text{HCl}$, druhým pri pomere 4 : 1 vznik Wernerovej anomálnej amónnej soli $4\text{NH}_3 \cdot \text{HCl}$. Koordinácia vodíkového iónu 4 čpavkami je analogiou koordinácie 3 butanolmi, 4 propanolmi, 4 etanolmi alebo 6 metanolmi.⁷⁾ Na rozdiel od smesí kyseliny chlorovodíkovej s alkoholmi ukazuje sa však u smesí so čpavkom ešte druhá možnosť, totiž koordinácia H^+ jedinou molekulou NH_3 za vzniku komplexného katiónu NH_4^+ .

Vodíkový ión, ktorý koordinoval 4 čpavky, nie je už schopný koordinovať alkoholy. Naproti tomu ión NH_4^+ aduje 2 butanoly alebo 3 nižšie alkoholy (obr. 2). Nesúmeriteľné čísla 2 a 3 ukazujú na 1 koordinačné centrum v ióne NH_4^+ a dokazujú tak, že jeden z vodíkov je silne polárny na rozdiel od ostatných troch. Tri vodíky viazané k dusíku hlavnou valenciou neadujú alkohol podobne ako vodíky v samotnom čpavku. Štvrtý vodík je vodíkový ión, ktorý koordinoval 1 molekulu NH_3 a je schopný koordinovať ešte alkoholy.

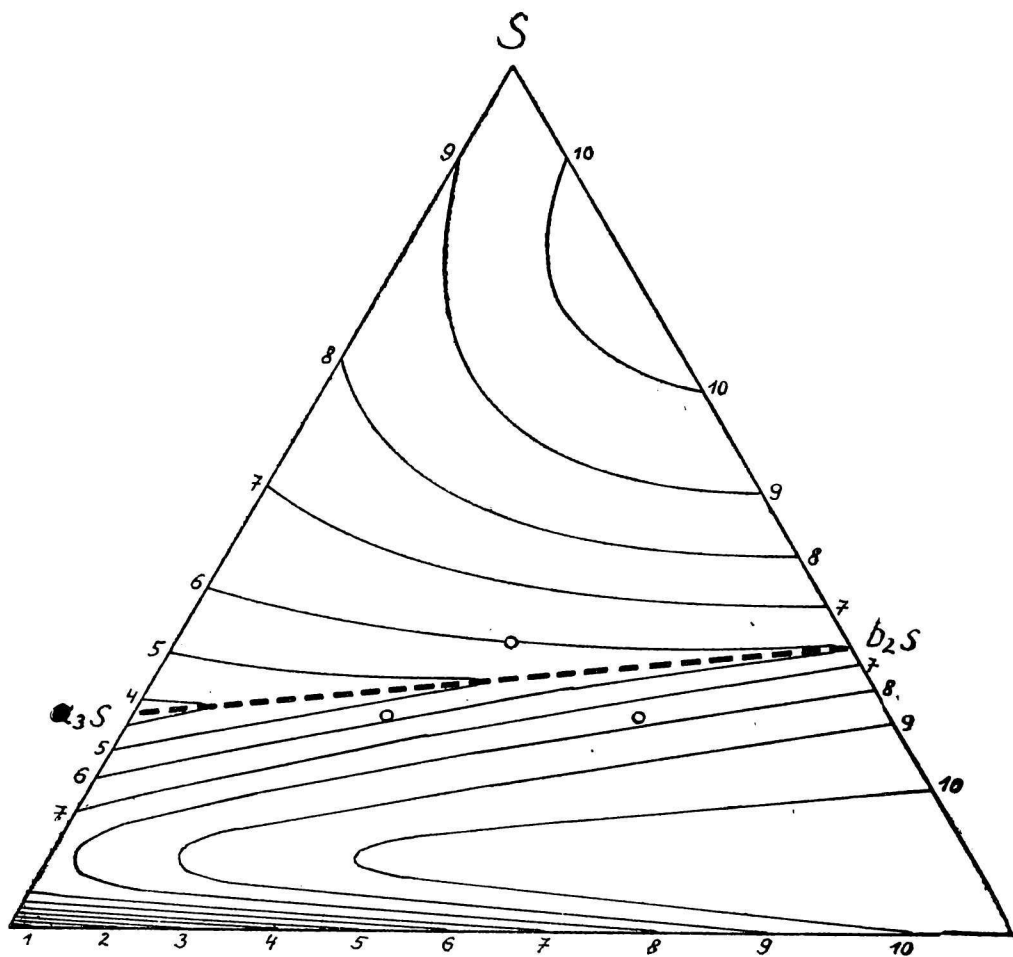


obr. 1.



obr. 2

Otázka, či vodíkový ión môže koordinovať súčasne čpavok a alkohol aj v iných pomeroch, ako sme uviedli, je ľahko riešiteľná s butanolom. Obr. 3 predstavuje ternárnu sústavu $m/3$ roztokov sالميaku, čpavku a butanolu. Vrcholy trojuholníka, ktoré predstavujú čisté složky smesi, sú označené písmenami s (sالميak),



obr. 3.

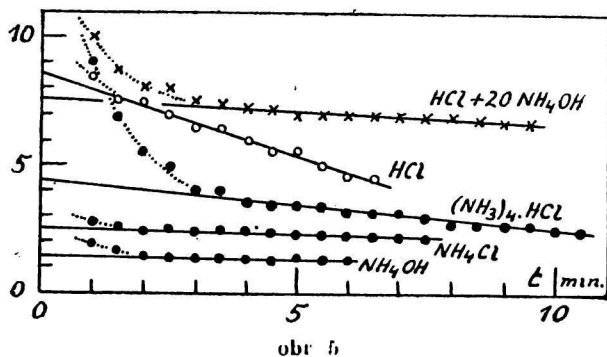
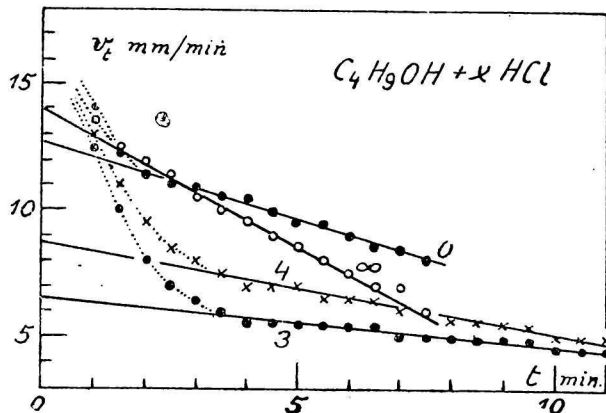
a (amoniak), **b** (butanol). Počiatkové extrapolované rýchlosti osmózy v_0 treba naniesť do priestoru kolmo k rovine trojuholníka. Na priestorových polohách, ktoré tak vzniknú, spojíme čiarami miesta o rovnakej rýchlosti osmózy. Tieto čiary môžeme podľa gréckeho ἴσος = rovnaký a ταχύς = rýchly nazvať *izotáchami*. V trojuholníkovom diagrame sú zakreslené kolmé priemety izotách s hodnotami v_0 , ktoré sú dané celistvým počtom mm/min. Priestorový model sa skladá z dvoch plôch, ktoré sa spolu ostro pretínajú v čiare $a_3s - b_2s$. Táto čiara je síce mierne vypuklá nahor, avšak jej svislý priemet je priamy. To znamená, že vodíkové ióny koordinované štvormi čpavkami sa miešajú s vodíkovými iónmi, ktoré koordinujú 1 čpavok a 2 butanoly, jednoducho tak, že sa ich slozenie vzájomne neovplyvňuje. Troma krúžkami.

sú znázornené složenia ternárnej smesi v pomere $H^+ : NH_3 : C_4H_9OH = 1 : 2 : 1$, $1 : 2 : 2$ a $1 : 3 : 1$. Pretože plochy diagramu nie sú v týchto miestach zalomené, ukazuje sa, že koordinácia H^+ v uvedených pomeroch nejstvie.

Diskusia.

Na osmometrických diagramoch sa doteraz pozoroval vždy len jeden zlom alebo nijaký. Pri miešaní kyseliny chlorovodíkovej so čpavkom pozorovali sa prvý raz dva zlomy. Tomuto zjaveniu venujeme podrobnejšiu úvahu.

Látky, ktoré v kondenzovanom stave majú molekuly pospojované intermolekulovými vodíkovými mostíkmi (napr. u kyseliny boritej,⁸⁾ šľavelovej,⁹⁾ a ortotelúrovej¹⁰⁾ sa to dokázalo röntgenometricky), rozptyľujú sa pri rozpustení vo vode na voľné molekuly podľa L. H u n t e r a¹¹⁾ preto, že spomenuté mostíky sa nahradia mostíkmi medzi rozpustenou látkou a rozpúšťadlom. Keď sa potom po pridaní alkoholu tieto mostíky nahradia mostíkmi medzi rozpustenou látkou a alkoholom, máme vysvetlenie molekulových slúčení, ktoré indikuje trstinová blana.



Tu sa však vynorí otázka, či taká molekulová slúčenina naozaj v roztoku jestvuje, alebo sa len akosi uplatňuje pri mechanizme osmózy za zvláštnych podmienok v póroch blany. Pravdepodobnejšou sa zdá možnosť druhá, pretože pri orientačných pokusoch kryoskopických a polarografických, ktoré konal V. K e l l ö a n i pri meraniach konduktometrických sa nič nápadného neukázalo. A je to vidno i zo samotných meraní osmotických. Príkladom sú na obr. 4 nakreslené niektoré merania, ktorých výsledky už boli uverejnené.⁷⁾ Všetky krivky, ktoré znázorňujú, ako sa s časom mení rýchlosť osmózy do roztoku $m/2$ HCl, $m/2$ butanolu i do smesi týchto roztokov, smerujú pre čas $t = 0$ približne do toho istého miesta. Skutočná počiatočná rýchlosť sa teda podstatne nemení so složením roztoku. Naproti tomu počiatočná rýchlosť lineárne extrapolovaná tým spôsobom, že sa na začiatku merania neprizerá na anomálne vysoké hodnoty rýchlosti, ukazuje nápadné rozdiely, ktorými sa molekulové slúčeniny indikujú. Nápadné je to, že u jednoduchých látok je počiatočná anomália malá a trvá krátky čas. U molekulovej slúčeniny $3C_4H_9OH$. HCl je však oveľa väčšia a trvá dlhší čas. Skutočná počiatočná rýchlosť osmózy je tu viacej ako dva razy väčšia než počiatočná rýchlosť lineárne extrapolovaná. Krivky pre ostatné smesi majú prechodný tvar medzi uvedenými krajnými prípadmi.

Keďže sa molekulová slúčenina neprejavuje na rýchlostných krivkách ihneď, ale až v jej lineárnej časti, z ktorej sa odvodzuje počiatočná rýchlosť extrapolovaná, je zrejmé, že sa uplatňuje pri mechanizme osmózy až po dosiahnutí akéhosi stavu, ktorý vznikne iba po určitej dobe (asi po 3 minútach). Vznik tohto stavu súvisí azda s tým, že rozpustené látky musia vopred predifundovať blanou, ktorá je složená z niekoľkých vrstiev vláknovite usporiadaných a k sebe priliehajúcich bunkových stien. Princípom nového osmotického zjavu, založeného pravdepodobne na tom, že póry v bunkových stenách vznikly roztrhnutím vodíkových mostíkov medzi rovnobežne usporiadanými reťazmi celulóзовých molekúl*) a že vo fázovom rozhraní medzi povrchom pórov a roztokom sú priaznivé podmienky pre tvorenie sa vodíkových mostíkov medzi molekulami rozpustených látok za vzniku molekulových slúčenín, ktoré na rozdiel od svojich zložiek nie sú schopné tvoriť vodíkové mostíky k celulóze, týmto princípom nebudeme sa zatiaľ zapodievať. Zdôrazníme len toto: Keďže molekulové slúčeniny indikované trstinovou blanou nejestvujú v roztoku, ale sa len uplatňujú v póroch blany, potom merania trstinových čísel, t. j. počtu alkoholov, ktoré pripadajú na 1 molekulu látky v indikovanej molekulovej slúčenine, nie sú dôkazmi dosiaľ neznámych komplexov v roztoku, ale len pomôckou pre posúdenie konštitúcie tej látky,

*) Takéto mostíky medzi molekulami celulózy v ramii zistili J. W. Ellis a J. Bath.¹²⁾

v ktorej môžeme týmto spôsobom počítať vodíkové atomy roztrie-
dené podľa rôznej polarily.

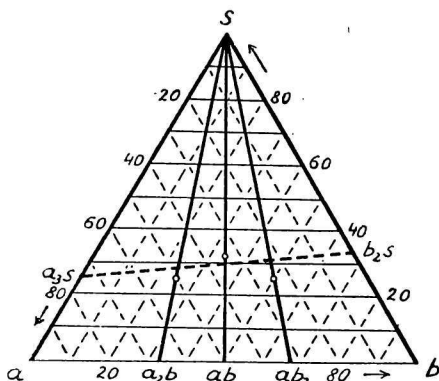
Tento výklad doplníme teraz ďalším poznatkom. Rýchlostná
krivka $\text{NH}_3 \cdot \text{HCl}$ na obr. 5 má ten istý typ ako $3\text{C}_4\text{H}_9\text{OH} \cdot \text{HCl}$
na obr. 4. Koordinácia vodíkového iónu štvormi čpavkami deje
sa teda iba v póroch blany. Naproti tomu rýchlostná krivka
 $\text{NH}_3 \cdot \text{HCl}$ má ten istý typ ako jednoduché slúčeniny. Komplexný
ión NH_4^+ v roztoku naozaj jestvuje a je preto indikovaný i h n e ě
bez nápadných anomálnych rýchlostí osmózy na počiatku mera-
nia. Tvar rýchlostnej krivky je teda kritériom jestvovania moleku-
lovej slúčeniny v roztoku. Vo smesiach čpavku a kyseliny chloro-
vodíkovej indikuje trstinová blana dve molekulové slúčeniny, z
ktorých jedna sa tvorí len v jej póroch a druhá vzniká v roztoku.

Teraz je už jasné, prečo blana neindikuje inú ternárnu slú-
čeninu kyseliny, čpavku a butanolu ako v pomere 1 : 1 : 2. Bu-
tanol sa môže v póroch blany koordinovať iba k látkam jestvujú-
cim v roztoku, teda alebo k H^+ alebo k NH_4^+ . Inej možnosti niet.

P o k u s n á č a s ť.

Počiatočná rýchlosť osmózy v_0 sa merala a zakresľovala do diagra-
mov závislosti na složení roztoku zvyčajným spôsobom.

Ternárny diagram (obr. 3.) bol zostrojený takto: K roztokom $m/3$
čpavku, $m/3$ butanolu a k ich smesiám v pomere 2 : 1, 1 : 1 a 1 : 2
pridávaly sa rôzne množstvá $m/5$ salmiaku. Zmeraním v_0 sa získaly dia-
gramy ležiace nad stranami $a - s$ i $b - s$ a rezy $a_2b - s$, $ab - s$, $ab_2 - s$



obr. 6.

vyznačené silnými úsečkami na obr. 6. Na rezoch bola pri meraní venovaná
zvláštna pozornosť bodom so složením a_2bs , abs , ab_2s , ktoré sú naznačené
krúžkami, a ich porovnaniu s bodmi ležiacimi na spojnici $a_2s - b_2s$, t. j. s
bodmi so složením

$$a_{12}b_6s_7 = 4a_3s + 3b_2s,$$

$$a_6b_6s_5 = 2a_3s + 3b_2s,$$

$$a_3b_4s_4 = a_3s + 3b_2s.$$

Z 5 diagramov takto získaných našly sa hodnoty v_0 pre 0, 10, 20, ...
90% s. Z týchto hodnôt bol zostavený diagram pre stranu $b - a$ a pre

rezy, ktoré sú s touto stranou rovnobežné a predstavujú smesi s obsahom 10, 20, ..., 90 % *s* (slabo vyznačené úsečky). Meradlo pre slozenie u diagramu nad stranou *a* — *b* malo 10 dielkov, u diagramov nad rezi však postupne 9, 8, 7, ..., 1.

Z týchto 10 diagramov boli zostrojené ďalšie rezy (nad čiarkované vyznačenými úsečkami): Z hodnôt v_0 pri 1. dielku od ľava bol zostavený diagram rezu pre 10% *b* (rovnobežka so stranou *a* — *s*), z hodnôt pri 2. dielku rezu pre 20% *b* atď. Potom podobne z hodnôt pri 1, 2, ..., 9. dielku od prava boli zostrojené rezy pre 10, 20, ..., 90% *a* (rovnobežky so stranou *b* — *s*).

Na diagramoch strán i všetkých rezov našly sa slozenia smesi pre hodnoty v_0 , ktoré sú dané celisivým počtom *mm/min*. Tieto slozenia smesi boli zaznačené do trojuholnikovej siete. Miesta s rovnakými hodnotami v_0 boli konečne spojené čiarami (izotáchami), ktoré vidíme na obr. 3.

Autor ďakuje p. ing. A. Tkáčovi za vykonanie predbežných osmotických meraní a p. prof. dr. O. Mrkusovi za mikroskopické zistenie štruktúry trstinovej blany.

S ú h r n .

V zriedených smesiach čpavku a kyseliny chlorovodíkovej indikuje trstinová blana dve molekulové slúčeniny, a to $\text{NH}_3 \cdot \text{HCl}$ a $4\text{NH}_3 \cdot \text{HCl}$. Molekulové slúčeniny salmiaku s 2 butanolmi alebo 3 nižšími alkoholmi svedčia, že ión NH_4^+ je vodíkový ión koordinovaný jednou molekulou NH_3 .

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

S u m m a r y .

A o s m o t i c s t u d y o f a m m o n i a .

The rush membrane indicates two molecular compounds in diluted mixtures of ammonia and hydrochloric acid, viz. $\text{NH}_3 \cdot \text{HCl}$ and $4\text{NH}_3 \cdot \text{HCl}$. Molecular compounds of sal-ammoniac with 2 butanols or 3 lower alcohols are a sign, that the ion NH_4^+ is a hydrogen ion coordinated by one molecule of NH_3 .

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

L i t e r a t ú r a :

1. P. F. van Velden — J. A. A. Ketelaar, Chem. Weekblad 43, 401 (1947). — 2. A. Smits — S. Postma, Z. anorg. Chem. 71, 250 (1911). — 3. Pickering, J. Chem. Soc. 63, 1 (1890). — 4. A. Werner, Ber. 56; 149 (1903). — 5. W. Anderau, Theoretisch. Chemie, Basel 1944. — 6. B. Stehlik, Chem. zvesti 1, 252 (1947); Collection 12, 516 (1947). — 7. W. H. Zachariasen, Z. Krist. 88, 150 (1934). — 8. R. Brill — C. Hermann — Cl. Peters, Ann. Physik 42, 257 (1942). — 9. L. Passerini — M. A. Rollier, Atti R. Accad. Lincei VI, 21, 364 (1935). — 10. L. Hunter, Ann. Reports 43, 141 (1946). — 11. J. W. Ellis — J. Bath, J. Amer. Chem. Soc. 62, 2859 (1940).