

Molekulové slúčeniny karbonových kyselín s jednomocnými alkoholmi zistené Úlehlovým osmometrom

B STEHLIK.

I. Osmóza.

Pojem osmotického tlaku sa historicky spája s predstavou Pfefferovej umelej bunky. Srazením ferrokyanidu meďnatého vo valcovej nádobke z nepolievaného porcelánu bola pripravená polopriepustná blána, ktorá prepúšťa iba vodu, nie však látku v nej rozpustenú. Nádobka bola naplnená roztokom cukru, zatvorená manometrom a ponorená do vody. Voda vnikala stenami nádobky do roztoku a spôsobovala v ňom tlak, ktorý bol pozorovaný manometrom. Vnikanie vody, zvané osmóza podľa gréckeho osmeó = vníkam, ustalo až vtedy, keď v nádobke rastúci tlak nadobudol určitej maximálnej hodnoty, ktorá sa volá osmotický tlak.

Van't Hoff termodynamickou úvahou dokázal, že osmotický tlak sa rovná tlaku, aký by mala rozpustená látka, keby za tej istej teploty bola v plynnom stave a zaujímalaby objem rozpúšťadla. Pre plyny platí stavová rovnica

$$pV = nRT, \quad (1)$$

kde p je tlak plynu, V objem, n počet mólov, R univerzálna konštanta, nezávislá na akosti plynu a T absolútna teplota. Pre osmotický tlak P pozmeňujeme ju na vhodnejší tvar

$$P = cRT, \quad (2)$$

kde $c = n/V$ je molárna koncentrácia roztoku. V ďalších úvahách sa obmedzíme na neelektrolyty, nakoľko u slabých elektrolytov treba prízerať ešte k ich disociácii a u silných elektrolytov, u ktorých predpokladáme s Bjerrumom disociáciu úplnú, k príťažlivým silám medzi opačne nabitými iónmi.

Termodynamicky odvodená a pokusmi overená analogia medzi (1) a (2) nevysvetľuje príčinu osmotického tlaku, ba naopak svádza k umáhleným predstavám, s ktorými sa často stretávame v elementárnych učebniciach, akoby osmotický tlak spôso-

bily nárazy molekúl rozpustenej látky na steny nádoby. Pre vysvetlenie osmotického tlaku je podstatné, že vzniká osmózo u. Príčinu osmózy možno hľadať iba v tom, že molekuly rozpúšťadla majú v čistej kvapaline iné vlastnosti ako v roztoku. Tento rozdiel sa prejavuje tým, že roztok netekavej látky má nižší tlak pary ako čisté rozpúšťadlo. Molekuly kvapaliny majú totiž rôznu kinetickú energiu a iba tie môžu prechádzať do plynnej fázy, ktoré majú takú veľkú energiu, že môžu prekonať súdržnosť kvapaliny. Takéto molekuly sa volajú aktívne a ich energia je aktivizujúca. V roztoku, ktorý je složený z n mólov rozpustenej látky a n_0 mólov rozpúšťadla, je celková energia roztoku rozdelená na obidva druhy molekúl. Podobne je rozdelená i vyššia energia aktivačná, takže jej molárny zlomok $n_0/(n_0+n)$ pripadá na molekuly rozpúšťadla a zvyšok $n/(n_0+n)$ na molekuly rozpustenej neprchavej látky, ktorá však nie je schopná sa vyparovať. Pretože počet aktívnych molekúl rozpúšťadla je v roztoku menší ako v čistej vode o súčiniteľa $n_0/(n_0+n)$, je i tlak pary p menší ako tlak pary čistého rozpúšťadla p_0 :

$$p = p_0 \frac{n_0}{n_0 + n} \quad (3)$$

Úpravou (3) dostaneme

$$\frac{p_0 - p}{p} = \frac{n}{n_0}$$

a z toho empirický **R a o u l t o v z á k o n**

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n}{n_0 + n} \quad (4)$$

podľa ktorého relatívne sníženie tlaku pary sa rovná molárnemu zlomku rozpustenej látky.

Polopriepustná blana účinkuje podľa H. L. Callendar¹⁾ ako parné sito. Podľa A. Thiel²⁾ netreba však brať túto predstavu doslovne. Keď sú v blane póry iba také veľké, že nimi neprejdú molekuly rozpustenej látky, je zrejmé, že molekuly vody môžu nimi prechádzať iba oddelene molekula po molekule a nie v súvislom kvapalnom toku. Obsah póru sa teda fyzikálne podobá pare. Pretože na jednom konci póru máme čisté rozpúšťadlo a na druhom roztok s menším tlakom pary, vznikne v póre izotermná destilácia, ktorú pozorujeme ako osmózu. Izotermnej destilácii sa dá zabrániť, keď sa na roztok pôsobí určitým tlakom a zvýši sa tak aktivačná energia molekúl. Pre hodnotu tohto tlaku našiel H. Fr a h m³⁾ podľa zákonov kinetickej teórie opätne vzťah (2).

Pretože osmotický tlak je podľa (2) úmerný molárnej koncentrácii roztoku c mólov na liter, možno z neho a zo známej koncentrácie váhovej C gramov na liter vypočítať molekulovú váhu rozpustenej látky M podľa vzťahu

$$cM = C. \quad (5)$$

Priame meranie osmotického tlaku naráža však na pokusné ťažkosti, nakoľko jeho hodnoty sú značne veľké, napr. v molárnom roztoku za obvyčajnej teploty asi 25 atm. Vznikajú preto ťažkosti s dokonalým tesnením a s prípravou blany, ktorá by také tlaky vydržala. Preto Earl of Berkeley a E. G. Hartley⁴⁾ navrhli metódu dynamickú, pri ktorej sa miesto osmotického tlaku merá rýchlosť osmózy. K nádobke s polopriepustnou blanou, naplnenej roztokom, pripojí sa kapilára. Voda, do ktorej sa nádobka ponorí, vniká do roztoku, zväčšuje jeho objem a vytlačuje ho do kapiláry. Rýchlosť menisku v kapiláre je mierou rýchlosti osmózy, ktorá podľa Thielovej predstavy je úmerná rozdielu tlaku pary čistého rozpúšťadla a roztoku. Pretože v menovateli zlomku na pravej strane (4) môžeme u zriedených roztokov zanedbávať n vedľa n_0 , je n/n_0 a teda i rýchlosť menisku v úmerná molárnej koncentrácii roztoku c . Porovnaním dvoch rýchlostí v_1 a v_2 , zistených s roztokom o známej koncentrácii c_1 a s roztokom o neznámej koncentrácii c_2 , možno z úmery

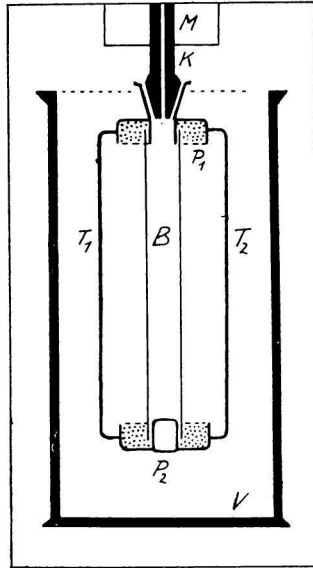
$$v_1 v_2 = c_1 : c_2 \quad (6)$$

vypočítať neznámu koncentráciu molárnu a pomocou známej koncentrácie váhovej i molekulovú váhu rozpustenej látky podľa (5).

Tieto merania dávajú správne výsledky iba vtedy, keď je blana dokonale polopriepustná. Výroba takej blany je však veľmi ťažká. Len čo je blana priepustná, t. j. keď prepúšťa i rozpustenú látku, vzniká osmóza anomálna. Objem roztoku neelektrolytu sa zväčšuje, pretože blana brzdí prechod rozpustenej látky z roztoku do vody viac ako prechod vody do roztoku. Rýchlosť osmózy je síce úmerná koncentrácii roztoku, avšak u roztokov rôznych neelektrolytov rovnakej molárnej koncentrácie je rôzna. Závisí teda na akosti rozpustenej látky. Porovnávaním osmózy u roztokov rôznych neelektrolytov nedá sa preto zistiť molárna koncentrácia roztoku podľa (6) a teda ani určovať molekulovú váhu rozpustenej látky. Porovnávaním osmózy u roztokov rôznych neelektrolytov nedá sa preto zistiť molárna koncentrácia roztoku podľa (6) a teda ani určovať molekulovú váhu rozpustenej látky. U roztokov elektrolytov vzniká ďalšia anomália: Rýchlosť osmózy nie je úmerná koncentrácii roztoku. S rastúcou koncentráciou rastie obyčajne spomalene, inokedy zrýchlene. Boly pozorované i prípady, že s rastúcou koncentráciou roztoku rástla k maximu, potom sa znižovala k minimu a opäť rástla. Je známa i osmóza negatívna, pri ktorej sa objem roztoku znižuje. Týmto zjavmi, pri ktorých sa osmóza kombinuje s elektroosmózou, nebudeme sa zatiaľ zaoberať, obmedzujú sa na roztoky neelektrolytov.

II. Úleňlov osmometer.

V prírode sa vyskytujú blany rôznou mierou priepustné. Ich význam pre látkovú výmenu v živom tele zaujíma fyziológov. Brnenský fyziológ Vladimír Úleňla⁵⁾ pri štúdiu priepustnosti použil na sostrojenie osmometru blanu, vylúpnutú zo stonka



Obr. 1.

dozrievajúcej trstiny *Arundo phragmites*, v. *pseudodonax* Asch. a Graeb., ktorú našiel v leďnickom parku pri minarete. Jeho prístroj zjednodušil B. Stehlík⁶⁾, ako ukazuje obr. 1. Valcová blana *B* asi 12 cm dlhá o obsahu asi 4,5 cm³ zaleje sa parafínom do dvoch sklenených prstencov *P*₁ a *P*₂ spojených tyčinkami *T*₁ a *T*₂, naplní sa roztokom, pripojí ku kapiláre *K* o svetlosti asi 1 mm a ponorí sa do vody vo valci *V* o objeme asi pol litra. Poloha menisku v kapiláre sa merá milimetrovým meradlom *M* v minútových intervaloch.

Pre pohyb menisku v kapiláre odvodil B. Stehlík⁷⁾ a pokusmi s metanolom, etanolom a sacharózou overil tieto vzťahy:

Skutočná rýchlosť menisku v kapiláre *v* je složená z rýchlosti spôsobenej osmózou *v*^o a rýchlosti spôsobenej hydrostatickým tlakom stĺpca roztoku v kapiláre *v*^{*}:

$$v = v^o + v^* \quad (7)$$

Hodnota *v*^o je úmerná koncentrácii roztoku. Tá sa však znižuje,

pretože rozpustená látka uniká z blany do valca, kde koncentračnú zmenu vo veľkom objeme vody možno zanedbať. Rýchlosť unikania rozpustenej látky je úmerná koncentrácii roztoku c :

$$-\frac{dc}{dt} = \lambda c.$$

Konštanta úmernosti λ je mierou priepustnosti blany pre rozpustenú látku. Jej prevrátená hodnota $1/\lambda$ znamená strednú dobu, po ktorú molekuly rozpustenej látky zostanú vo vnútri blany. Pretože pri ponorení blany do vody, teda v čase $t = 0$, bola pôvodná koncentrácia roztoku c_0 , obdržime integráciou

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc}{c} = \lambda \int_0^t dt$$

vzťah

$$c = c_0 e^{-\lambda t} \quad (8)$$

Koncentracii úmerná rýchlosť menisku v^0 zmenší sa s počiatkovej hodnoty v_0^0 na

$$v^0 = v_0^0 e^{-\lambda t}. \quad (9)$$

Rýchlosť v^* je úmerná hydrostatickému tlaku stĺpca roztoku v kapiláre a teda i výške menisku h meranej od hladiny vody vo valci a korigovanej o empiricky zistenú kapilárnu eleváciu:

$$v^* = -ah, \quad (10)$$

kde a je konštanta prístroja, ktorej hodnota závisí na veľkosti i akosti použitej blany a na svetlosti kapiláry. Hodnota a , ktorá sa zistí pokusom s vodou, ako uvedieme, platí aj pre zriedené roztoky, u ktorých môžeme špecifickú hmotu pokladať za prakticky rovnú špecifickej hmoty vody.

Skutočná rýchlosť menisku podľa (7) dosadením (9) a (10) je

$$v = v_0^0 e^{-\lambda t} - ah. \quad (11)$$

Spôsob merania konštanty prístroja a ukazuje tab. I. Blanu i časť kapiláry naplníme vodou. Polohu menisku h v desatinách mm zapisujeme po dobu 20 minút vedľa 1. stĺpca s hodnotami t napísanými iba do 10 minút, takže v prvých 10 min. ju píšeme do 2. stĺpca a potom do 3. Rozdiel hodnôt 2. a 3. stĺpca dáva desaťnásobok priemernej rýchlosti klesanie menisku v priemernom čase $t+5$ min.:

$$-10 v_{t+5}^* = h_t - h_{t+10}.$$

V ďalšom stĺpci napíšeme mantisy logaritmov týchto hodnôt a v nasledujúcom mantisy $\log h_{t+5}$, teda čísel uvedených v dolnej polovici prvého stĺpca a hornej polovici 3. V poslednom stĺpci vypočítavame rozdiel dvoch predchádzajúcich. V prvom z nich treba si myslieť čísla zväčšené o 1000, pretože charakteristiku logaritmov sme nepísali. V smysle (10) dostaneme tak mantisy

$$\log a = \log(-10 v_{t+5}^*) - \log h_{t+5}$$

Tab. I.

t	h_t	$h_t + 10$	$-10.$ $v_t^* + 5$	\log $-v_t^* + 5$	\log $h_t + 5$	\log a
1	8908	8180	728	862	931	931
2	8830	8110	720	857	927	930
3	8760	8045	715	854	924	930
4	8680	7978	702	846	920	926
5	8610	7910	700	845	916	929
6	8538	7845	693	841	913	928
7	8465	7780	685	836	909	927
8	8393	7715	678	831	905	926
9	8323	7640	672	828	901	927
10	8250	7593	657	818	898	930

Stred 929

 $10 a = 0.0850 \text{ cm/min.}$

Ich súčet delený desiatimi dáva strednú hodnotu mantisy $\log a$. Prvá číslica hodnoty $10a = -10v^*/h$ podľa odhadu 700 : 8000 bude značiť stotiny. K mantise 929 prislúcha teda hodnota $10a = 0,0850 \text{ min.}^{-1}$ Pre ďalšiu potrebu znázorníme si graficky vzťah

$$-10 v^* = 0,085h. \quad (12)$$

Spôsob merania hodnôt v_0^* a λ charakteristických pre rozpustenú látku ukazuje tab. II. získaná s roztokom 4 g 95% metanolu v 100 cm^3 vody. Meráme 22 mi-

Tab. II.

t	h_t	$h_t + 10$	10. $v_t + 5$	$-10.$ $v_t^* + 5$	10. $v_t^o + 5$	\log $v_t^o + 5$	\log $v_t^o + 10$	$5\lambda.$ $\log e$
3	890	1475	585	105	690	839	703	136
4	970	1510	540	109	649	812	675	137
5	1045	1540	495	114	609	785	649	136
6	1115	1570	455	118	573	758	622	136
7	1180	1595	415	112	537	730	592	138
8	1240	1620	380	125	505			
9	1295	1640	345	128	473			
10	1345	1660	315	131	446			
11	1390	1675	285	134	419			
12	1435	1690	255	136	391			

$$\frac{3924 \times 0,2}{277} = \frac{693 \times 0,4}{277} = 1,15 \text{ cm/min.}$$

núty. V prvom stĺpci zapíšeme čas od 3. do 12. minúty. Polohu menisku zapisujeme až do 3. minúty najprv v 2. a potom v 3. stĺpci. Rozdiel hodnôt 3. a 2. stĺpca napíšeme do ďalšieho. Dostaneme tak desaťnásobky priemernej rýchlosti menisku v čase $t+5$ min.:

$$10v_{t+5} = h_{t+10} - h_t$$

Vedľa toho pripíšeme hodnoty $-v_{t+5}^*$, ktoré sme našli v grafe rovnice (12) pre príslušné hodnoty h_{t+5} , t. j. pre hodnoty uvedené v dolnej polovici 2. stĺpca a v hornej polovici 3. Rozdiely práve napísaných stĺpcov poznačíme do ďalšieho. V smysle (7) dostali sme desaťnásobky priemernej rýchlosti menisku spôsobenej osmózou v čase $t+5$:

$$10v_{t+5}^0 = 10v_{t+5} - 10v_{t+5}^*$$

Mantisy ich logaritmov píšeme postupne do ďalších dvoch stĺpcov skrátených na polovicu, takže v prvom z nich máme mantisy $\log v_{t+5}$ a v druhom mantisy $\log v_{t+10}$. V poslednom stĺpci vypočítame rozdiel obidvoch predchádzajúcich. V smysle (11) dostaneme tak hodnoty 5λ znásobené mantisou $\log e$:

$$5\lambda \log e = \log v_{t+5}^0 - \log v_{t+10}^0$$

Keď súčet posledného stĺpca znásobíme 0,4, t. j. delíme 25 a násobíme 10, dostaneme hodnotu 10λ znásobenú mantisou $\log e$, t. j. 434. Odhadom $e^{10\lambda} = v_{10}^0/v_{10}^0 \doteq 700:400 \doteq 2$ a z toho $10\lambda \log e \doteq \log 2 \doteq 0,3$, presne teda $0,277 \text{ min}^{-1}$. Súčet prvého z kratších stĺpcov násobíme 0,2, t. j. delíme 5, a dostaneme tak priemernú hodnotu mantisy $\log 10v_{10}^0$. Keď k nej pripočítame 10λ znásobené mantisou $\log e$, t. j. číslo 277, vynechajúc v súčte tisícovky, ktoré patria do nepísanej charakteristiky, dostaneme v smysle (9) mantisu

$$\log 10v_{10}^0 - \log 10v_{10}^0 + 10\lambda \log e.$$

Z rozdielu výšky menisku v 4. a 3. minúte odhadneme, že rýchlosť menisku je asi 1 cm/min . K mantise 062 prislúcha teda hodnota $v_0^0 = 1,15 \text{ cm/min}$.

Obecné riešenie diferenciálnej rovnice (11) písanej vo tvare

$$\frac{dh}{dt} + ah = v_0^0 e^{-\lambda t} \quad (13)$$

- dá sa vyjadriť ako súčet

$$h = h_I + h_{II}, \quad (14)$$

kde

$$h_I = C \cdot e^{-at} \quad (15)$$

je obecný integrál príslušnej homogennej skrátenej rovnice

$$\frac{dh}{dt} + ah = 0 \quad (16)$$

a

$$h_{II} = \frac{v_0^0}{a - \lambda} e^{-\lambda t}$$

je príslušne partikulárne riešenie (13) pre $a \neq \lambda$.

Keď v čase $t = 0$ je počiatočná výška menisku h_0 , pri ktorej sa meniskus pohybuje účinkom hydrostatického tlaku rýchlosťou je podľa (14) po dosadení (15) a (16)

$$v_0^* = -ah, \quad (17)$$

$$C + \frac{v_0^0}{a - \lambda} = h_0,$$

z čoho integračná konštanta v (15) s ohľadom na (17) je

$$C = -\frac{v_0^*}{a} - \frac{v_0^0}{a - \lambda}$$

Rovnica (14) nadobudne tak tvaru

$$h = \frac{v_0^0}{a - \lambda} (e^{-\lambda t} - e^{-at}) - \frac{v_0^*}{a} e^{-at} \quad (18)$$

Z toho deriváciou dostaneme rovnicu pre rýchlosť menisku

$$v = \frac{v_0^0}{a - \lambda} (ae^{-at} - \lambda e^{-\lambda t}) + v_0^* e^{-at}. \quad (19)$$

Kratšiemu meraniu vyhovuje približná rovnica, ktorú dostaneme, keď exponenciálne výrazy rozvinieme do nekonečného radu a skrátíme:

$$\begin{aligned} e^{-at} &\doteq 1 - at, \\ e^{-\lambda t} &\doteq 1 - \lambda t. \end{aligned}$$

Dostaneme tak lineárnu funkciu

$$v \doteq v_0^0 [1 - (a + \lambda)t] + v_0^*(1 - at), \quad (20)$$

ktorá pre $t = 0$ nadobúda hodnoty

$$v_0 = v_0^0 + v_0^*. \quad (21)$$

Počiatočnú rýchlosť menisku môžeme preto pohodlne vyhodnotiť grafickou extrapoláciou. Polohu menisku h zapisujeme v polminútových intervaloch a počítame priemerné minútové rýchlosti

$$\begin{aligned} v_1 &= h_{1,5} - h_{0,5}, \\ v_{1,5} &= h_2 - h_1 \end{aligned}$$

atď. Závislosť v na t znázorníme graficky bodmi, ktorými potom vedieme priamku, ako vidno na obr. 2. Prečo pri vedení priamky neprizeráme k niekoľkým anomálnym bodom na počiatku merania, bude vyložené. Priesečík priamky s osou poradníc určuje podľa (21) hodnotu v_0 , ktorá je prakticky totožná s v_0^0 , keď začíname merať pri malej výške menisku h_0 , pri ktorej v_0^* je zanedbateľné.

Celkový priebeh menisku v kapiláre posúdime pre zjednodušený prípad, že začíname meranie od $h_0 = 0$. Pretože potom podľa (10) je $v_0^* = 0$, nadobudne (18) zjednodušeného tvaru

$$h = \frac{v_0^0}{a - \lambda} (e^{-\lambda t} - e^{-at}). \quad (22)$$

Meniskus spomalene stúpa k maximu, pri ktorom $dh/dt = 0$. Dosahuje ho v čase, pre ktorý zo vzťahu

$$ae^{-at} - \lambda e^{-\lambda t} = 0$$

vychádza hodnota

$$t_m = \frac{\ln \frac{\lambda}{a}}{\lambda - a} \quad (23)$$

Tento čas závisí na λ a je preto charakteristický pre rozpustenú látku. Nezávisí na koncentrácii roztoku. Ďalej meniskus zrýchlene klesá až k inflexii, pri ktorej $d^2h/dt^2 = 0$, a dosahuje jej v čase $t_i = 2t_m$. Odtiaľ meniskus klesá spomalene a blíži sa neobmedzene nule:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} h = 0.$$

Pre výšku maximálneho výstupu menisku dosadením (23) do (22) vychádza hodnota

$$h_m = \frac{v_0^0}{a} \left(\frac{a}{\lambda} \right)^{\frac{\lambda}{\lambda - a}} \quad (24)$$

Pre molárny metylalkohol bolo namerané $v_0^0 = 0,57 \text{ cm/min.}$, $\lambda = 0,0477 \text{ min.}^{-1}$, pre prístroj $a = 0,00546 \text{ min.}^{-1}$. Podľa (23) vychádza $t_m = 51 \text{ min. } 20 \text{ sek.}$, podľa (24) $h_m = 9,02 \text{ cm}$. Pri pokuse s $2m$ a s $m/2$ metylalkoholom dosiahol v tom istom čase maximálnej výšky 18,15 resp. 4,50 cm, čo súčasne dosvedčuje, že v_0^0 je úmerné koncentrácii roztoku.

Polopriepustná blana je medzným prípadom blany priepustnej pre $\lambda = 0$. Rovnica (24) prechádza vo zvláštny tvar

$$h = \frac{v_0^0}{a} (1 - e^{-at}) \quad (25)$$

Z toho deriváciou dostaneme pre rýchlosť menisku

$$v = v_0^0 e^{-at}.$$

Meniskus stále stúpa a blíži sa neobmedzene k maximálnej hodnote, ktorá podľa (25) má hodnotu

$$h_m = \lim_{t \rightarrow \infty} h = v_0^0/a. \quad (26)$$

Rovnica (26) vo tvare

$$v_0^0 = ah$$

vyjadruje, že pri dosiahnutí maxima vniká voda do roztoku tak rýchle, ako je z neho vytlačovaná hydrostatickým tlakom stĺpca. Vyjadruje teda kinetickým spôsobom rovnováhu medzi osmotickým tlakom, ktorý je spôsobovaný osmózou, a opačným hydrostatickým tlakom, ktorý pôsobí na roztok pri blane. Vysvetľuje sa takto táto predstava: Zatiaľ čo osmotický tlak je podľa definície H. C. E y e s t e r a⁸⁾ tlak vody vnikajúcej polopriepustnou blanou do roztoku, je opačný tlak, ktorým sa dá osmóza zabrániť, iba jeho mierou.

III. Osmotické paradoxon.

V Ú l e h l a a V. M o r á v e k⁹⁾ jednoduchým porovnávaním výšok menisku po tom istom čase zistili, že rýchlosti osmózy do roztokov glukózy, sacharózy a rafinózy rovnakej molárnej koncentrácie majú sa k sebe v pomere 1 : 2 : 3, teda približne v pomere molekulových váh rozpustených látok, zatiaľ čo pri použití polopriepustnej blany boli by podľa (6) rovnaké. Pretože pomer 1 : 2 : 3 súhlasí približne s pomerom, v akom sa mály k sebe váhy látok rozpustených v rovnakých objemoch vody, možno usudzovať, že rýchlosť osmózy trstinovou blanou je približne rovnaká pri rovnakej v á h o v e j koncentracii rôznych roztokov.

O tom sa presvedčil B. S t e h l í k⁶⁾, tak že vybral niekoľko neelektrolytov, ktoré sa značne líšia molekulovou váhou i chemickým typom, totiž metanol, izobutanol, dietyléter, trietanolamin, glukózu a sacharózu, pripravil ich 4% roztoky zriedením 4 g látky na 100 cm³ a meral osmózu. Výsledky sú shrnuté v tab. III. Pretože pri osmóze priepustnou blanou vniká voda do roz-

Tab. III.

4% roztok	10 λ		
	log e		
	min. -1	cm/min.	
metanol	0,277	1,21	2,46
izobutanol	0,122	1,75	2,31
dietyléter	0,168	1,62	2,49
trietanolami	0,123	1,92	2,33
glukóza	0,113	1,93	2,20
sacharóza	0,070	1,91	2,07

toku a súčasne rozpustená látka z neho uniká, je zvýšenie menisku v prvej minúte $h_1 - h_0 = v_0$ dané rozdielom medzi objemom vniklej vody v' a objemom uniklej rozpustenej látky v'' . Keď objemy v' a v'' vyjadříme v cm kapiláry, je

$$v_0 = v' - v''$$

V prvej minúte vnikol do roztoku objem vody

$$v' = v_0' + v'' \quad (27)$$

Súčasne sa zmenšila koncentrácia roztoku o Δc na hodnotu

$$c_1 = c_0 - \Delta c,$$

ktorá podľa (8) je

$$c_1 = c_0 e^{-\lambda} \doteq c_0(1 - \lambda).$$

Z toho $\Delta c = \lambda c_0$. Svetlosť kapiláty bola zistená ortuťou: 4,00 g ortuti vytvorilo stĺpec 27,2 cm dlhý. Pretože v blane bolo 4,4 cm³ 4% roztoku látky o špecifickej hmote s g/cm³, je

$$v'' = \frac{4,4 \cdot 4,27,2 \cdot 13,55 \cdot \lambda \log e}{100 \cdot 4,00 \cdot 0,4343 \cdot s} = 37,3 \cdot \frac{\lambda \log e}{s} \quad (28)$$

Hodnoty v' vypočítané podľa (27) za použitia (28) sú uvedené v poslednom stĺpci tab. III. Hoci molárne koncentrácie roztokov sú rôzne, napr. u metanolu je asi 10,7× väčšia ako u sacharózy, sú rýchlosti osmózy vyjadrené hodnotami v_0' alebo presnejšie hodnotami v' zhruba rovnaké. Do roztokov neelektrolytov rovnakej váhovej koncentrácie vniká voda trstinovou blanou zhruba rovnakou rýchlosťou.

Toto osmotické paradoxon možno si za určitých zjednodušujúcich predpokladov vyložiť jednoduchou predstavou, že v trstinovej blane sú póry rôznej hrúbky. Osmóza sa deje iba v póroch polopriepustných, ktorými molekuly rozpustenej látky nemôžu prejsť. Hrubsie póry, ktorými rozpustená látka difunduje, netvorí fázové rozhranie pre rozpustnú látku, a preto v nich osmóza nenastáva. Iba na počiatku merania, kým sa po oboch stranách hrubšieho póru koncentrácie roztoku ešte difúziou nevyrovnali, osmóza sa čiastočne uplatňuje a preto niekoľko prvých bodov na obr. 2 má anomálne vysoké hodnoty v . Predstavme si, že v blane je

$$z_1, z_2, z_3, \dots, z_i, \dots$$

pórov o priereze

$$q_1, q_2, q_3, \dots, q_i, \dots$$

Blana pôsobí ako sito, takže molekuly rozpustenej látky prechádzajú pórmi, ktoré majú väčší prierez ako molekula. Molekulu glukózy o priereze q_g zadržujú všetky póry o priereze $q_i \leq q_g$, molekulu sacharózy o priereze q_s všetky póry o priereze $q_i \leq q_s$. Osmóza sa deje v prvom prípade na celkovom priereze polopriepustných pórov

$$Q_g = \sum_1^g z_i q_i, \quad (29)$$

v druhom prípade na

$$Q_s = \sum_1^s z_i q_i, \quad (29')$$

Osmóza, ktorú si predstavujeme ako izotermnú destiláciu, má rýchlosť úmernú 1) rozdielu tlaku pary po obidvoch stranách pórov a teda molárnej koncentrácii a 2) celkovému prierezu polopriepustných pórov. Molekulová váha sacharózy je približne dva razy väčšia ako glukózy. 4% roztok sacharózy má teda molárnu koncentráciu dva razy menšiu ako 4% roztok glukózy. Pretože však osmóza má u obidvoch roztokov rovnakú rýchlosť, deje sa u sacharózy na dva razy väčšom celkovom priereze polopriepustných pórov:

$$Q_s = 2 Q_g. \quad (30)$$

Predpokladajme, že sacharóza má dva razy väčší prierez molekuly ako glukóza:

$$q_s = q_{2g} \quad (31)$$

Dosadením (29) a (29') do (30) s ohľadom na (31) je

$$\sum_1^{2g} z_i q_i = 2 \sum_1^g z_i q_i. \quad (32)$$

Tento vzťah je splnený keď

$$z_1 q_1 = z_2 q_2 = \dots = z_i q_i = \text{konšt.}$$

Pórov určitej veľkosti je toľko ráz viac, koľko ráz sú menšie. Určitú plochu rozdelíme na tým menšie diely, čím ich urobíme viac. Podľa toho má trstinová blana takú štruktúru, že každá elementárna časť bunecnej steny je v oblasti molekulárnych veľkostí rozdelená reťazmi celulózoých molekúl na hocijaký počet pórov s rovnakou pravdepodobnosťou.

IV. Nový osmotický zjav.

4% roztoky dvoch látok boli miešané v rôznych pomeroch, takže i každá miešanina bola 4%. Pre každý z týchto roztokov bola zmeraná počiatočná rýchlosť osmózy v_0 . Závislosť v_0 na zložení miešanejiny bola potom znázorňovaná graficky. Pri tom bol objavený nový osmotický zjav, ktorý dosiaľ nie je vysvetlený: Body v diagrame neležia na priamke, ako by sme očakávali podľa smiešovacieho počtu. V niektorých prípadoch sa dajú spojiť plynulým oblúkom vypuklým nahor, v iných prípadoch dvoma takými oblúkmi, ktoré sa ostro pretínajú. Tvar takých oblúkov vidíme na obr. 3 až 12. Keď pre roztoky použité na miešanie vypočítame hodnoty $\frac{1}{2} v_0$, nanesieme do grafu a spojíme priamkou, leží priesečik oblúkov na tejto priamke. Rýchlosť osmózy určená priesečíkom oblúkov je presne dva razy menšia ako rýchlosť, ktorú by sme očakávali podľa smiešovacieho počtu.¹⁰⁾ Okrem toho je nápadné, že priesečik oblúkov leží vždy pri takom molekulárnom pomere rozpustených látok $A : B = x$, ktorý sa dá vyjadriť jednoduchým racionálnym číslom. Pri použití rôznych trstinových blán sú jednotlivé rýchlosti osmózy, prirodzene,

uhlíkmi s hydroxylovými skupinami ležia uhliky s acetalove viazanými kyslíkmi.

Všetky uvedené pozorovania sa dajú shrnúť touto vetou: Číslo x súhlasí s počtom hydroxylových skupín, keď sú na susedných uhlíkoch aspoň tri kyslíky viazané hydroxylove, étericky alebo acetalove; pri dvoch hydroxyloch na susediacich uhlíkoch je $x = 1$.

Toto pravidlo nasvedčuje, že podklad nového osmotického zjavu je chemický. Pretože pri vzniku molekuly z atómov nie sú afinity prvkov celkom nasýtené, spájajú sa molekuly zvyškom afinity na slúčeniny vyššieho radu. Väzba medzi molekulami, zvaná vedľajšia, nespravuje sa zákonmi o mocenstve prvkov, ale pravidlami pre slučovanie molekul. Pre organické molekulové slúčeniny podal P. Pfeiffer¹²⁾ obecnú teóriu, podľa ktorej sú vedľajšie väzby lokalizované na určitých atómoch v molekule. Tak napr.¹³⁾ molekulovými slúčeninami $C_2H_5OH.HCl$ alebo $4CH_3OH.CaCl_2$ dokladá, že hydroxylový kyslík jednomocných alkoholov je adičným centrom pre kyseliny a soli, pretože i éter tvorí podobné slúčeniny ako $2(C_2H_5)_2O.H_2SO_4$ alebo $(C_2H_5)_2O.MgBr_2$.

Molekulové slúčeniny jednomocných alkoholov s viacmocnými možno si vysvetľovať tak, že hydroxylové kyslíky jednomocných alkoholov sa viažu zvyškom afinity ku kyslejším hydroxydom viacmocných alkoholov. Na kyslú povahu viacmocných alkoholov sa zvyčajne usudzuje z toho, že napr. síran meďnatý sa v ich prítomnosti nesráža hydroxydom draselným.

(Pokračovanie)

Zužitkovanie škrobárenských odpadkových vôd

G. FUKAS.

Získavanie hodnotného krmiva z odpadových vôd, prípadne vôd rezkových je predmetom zužitkovacieho spôsobu zavedeného vo švédskych cukrovaroch, ktorý navrhli Wintzell a Lauritzson podľa výsledkov prác Vašátkových¹⁾. Význam tejto metódy nedávno rozviedol vo svojej prednáške Dědek²⁾. No škrobárenským odpadovým vodám sa z tohoto hľadiska venovalo iba veľmi málo pozornosti.

Prí výrobe škrobu zo zemiakov dostaneme ako výrobný odpad zemiakovú treničku a vodu, ktorá sa odvádza dlhými usadzovacími kanálmi obyčajne do najbližšej rieky.