

(1925). 3. A. Šafařík, Akad. Ber: Wien 47, 246 (1863): 4: J. W. Mellor, A comprehensive treatise in inorg. and theor. chemistry, XI, London 1951. 5. K. Vrba, Z. Krist. 19, 1 (1891). 6. A. Šimek—B. Stehlík, Collection 2, 304 (1930). 7. A. Šimek—B. Stehlík, Collection 2, 447 (1930). 8. B. Brauner, J. Ch. Soc. 59, 238 (1891). 9. Internat. Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, II, Berlin 1935. 10. K. Lonsdale, Structure factor tables, Londýn 1936. 11. L. Pauling—M. L. Huggins, Z. Krist. 87, 205 (1943). 12. E. G. Cox, Annual Reports Progr. Chem. 34, 160, (1938). 13. W. Nieuwenkamp, Z. Krist. 92, 82 (1935).

Koordinácia jednomocných alkoholov k vodíkovému atomu u poloacetátového hydroxyly

BLAHOŠLAV STEHLÍK

Trstinová blana v Úhlovom osmometri indikuje molekulové slúčeniny alkoholických alebo neredukujúcich cukrov s takým počtom jednomocných alkoholov, ktorý sa rovná počtu hydroxylových skupín v molekule cukru. Napr. na manit pripadá 6 alkoholov, na sacharózu 8. Každý hydroxylový vodík aduje teda jeden alkohol.¹⁾

Na molekulu glukózy sa aduje 5 primárnych i terciárnych butanolov alebo primárnych i sekundárnych propanolov. Pri aldehydickej formulácii glukózy by sme očakávali číslo $5 + 1 = 6$, pretože i aldehydickej skupina má schopnosť adovať 1 jednomocný alkohol, ako ukázal V. Kellö.²⁾ Pri alkylénoxydovej formulácii má glukóza 5 hydroxylov. Tejto forme teda nasvedčuje pozorovanie. Keďže sa v roztoku glukózy predpokladá tautomerná rovnováha obidvoch foriem, vidno, že aldehydickej forma môže byť prítomná iba v takom malom množstve, ktoré leží v medziach pozorovacích chýb osmotickej metódy.

Na rozdiel od vyšších alkoholov aduje sa však ku glukóze 6 etanolov alebo 7 metanolov. To možno vysvetliť tak, že jeden z piatich hydroxylov má schopnosť koordinovať rôzny počet rôznych alkoholov, totiž 3 metanoly, 2 etanoly alebo 1 vyšší alkohol. Túto schopnosť možno pripísať vodíku v poloacetátovom hydroxyle. Je tu istá analogia s koordinačnou schopnosťou karboxylového vodíka napr. u kyseliny aminooctovej, ktorá podľa A. Tkáča³⁾ tvorí molekulové slúčeniny s $2 + 3 = 5$ metanolmi, $2 + 2 = 4$ etanolmi i propanolmi alebo s $2 + 1 = 3$ butanolmi. Zatiaľ čo vodíky aminovej skupiny adujú po jednom alkohole, koordinujú sa ku karboxylovému vodíku 3 metanoly, 2 etanoly i propanoly alebo 1 butanol.

Podobne je tomu u maltózy. Trstinová blana indikuje jej molekulovú slúčeninu s 10 metanolmi, 9 etanolmi alebo 8 butanolmi. Maltóza teda obsahuje 7 alkoholických hydroxylov, ktoré

adujú 7 alkoholov a 1 hydroxyl poloacetálový, ktorý koordinuje 3 metanoly, 2 etanoly alebo 1 butanol.

Na molekulu fruktózy pripadá 7 metanolov alebo 6 vyšších jednomocných alkoholov. Ketoničná forma je vylúčená, pretože by zodpovedala 5 alkoholom. U alkylénoxydovej formy sa adujú 4 alkoholy na 4 vodíky alkoholických hydroxylov, zatiaľ čo k vodíku v hydroxyle poloacetálovom sa koordinujú 3 metanoly alebo 2 vyššie alkoholy.

P o k u s n á č a s ť.

4% roztok cukru bol miešaný so 4% roztokom jednomocného alkoholu v rôznych pomeroch. Úhlovým osmometrom zisťovaná počítateľná rýchlosť osmózy sa mení so složením roztoku tak, že v grafickom znázornení vzniknú dva oblúky. Ich priesečník odpovedá složeniu miešaniny, ktoré je percentuálne i molekulárne uvedené v tabuľke. Nájdený molekulárny pomer alkoholu k cukru je v ostatnom stĺpci zaokrúhlený na celé číslo x.

B	A	%B	%A	A:B	X
glukóza + H ₂ O	metanol 95%	2,20	1,80	7,2	7
glukóza	"	2,25	1,75	6,9	7
"	etanol	2,45	1,55	5,9	6
glukóza + H ₂ O	propanol	2,50	1,50	5,0	5
" "	izopropanol	2,50	1,50	5,0	5
" "	butanol	2,60	1,40	5,0	5
" "	terc. butanol	2,60	1,40	5,0	5
maltóza + H ₂ O	metanol	1,95	2,05	10,2	10
" "	etanol	2,20	1,80	9,1	9
" "	butanol	2,50	1,50	8,1	8
fruktóza + ½ H ₂ O	metanol	2,20	1,80	6,9	7
" "	etanol	2,65	1,35	5,9	6
" "	sek. butanol	2,80	1,20	6,0	6

S ú h r n.

Meranie osmózy trstinovou blanou ukazuje koordináciu jednomocných alkoholov k vodíkovému atomu v poloacetálovom hydroxyle u glukózy, maltózy a fruktózy. Alkylénoxydová forma týchto cukrov sa potvrdzuje.

S u m m a r y.

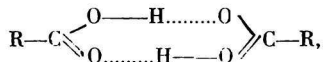
The coordination of monohydric alcohols to the hydrogen atom in the halveacetal hydroxyl has been ascertained by the measurement of rates of osmosis through a rush membrane. The alkylénoxide forme of this saccharides was confirmed.

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

Intramolekulový vodíkový mostík v pyrokatechíne a hydrochinone

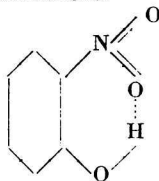
BLAHOŠLAV STEHLÍK

Vodíkovým mostíkom¹⁾ sa nazýva spojenie dvoch atomov atomom vodíkovým. Kvantová mechanika nepripúšťa však dvojmocnosť vodíka, preto môže byť vodík viazaný párom spoločných elektrónov iba k jedinému atomu, zatiaľ čo vedľajšiu väzbu k druhému atomu možno označiť len ako prítahovanie dipólov. Vodíkovým mostikom intermolekulovým, t. j. pôsobiacim medzi dvoma molekulami, sa vysvetľuje napr. štruktúra dimérov karbových kyselín



ktoré jestvujú alebo v stave plynnom, alebo rozpustené v benzéne, sirouhlíku alebo inom nepolárnom rozpúšťadle. V polárnych rozpúšťadlách, ako je alkohol, éter, aceton alebo voda, sú odasociované na monomernú formu tým, že vodíkové mostíky tvoria s nimi rozpúšťadlo. Látky, v ktorých sú intermolekulové vodíkové mostíky slabšie, napr. voda alebo alkohol, polymerizujú iba v kondenzovanom stave, zatiaľ čo v plynnom sú monomérne.

Intramolekulovým vodíkovým mostikom sa spájajú dva atomy v tej istej molekule. Tvoria sa tak cheláty*) s kruhmi najčastejšie šesťčlennými alebo i päťčlennými. Takouto väzbou sa vysvetľuje napr. orto efekt u derivátov fenolu, obsahujúcich kyslíkaté substituenty (ako —CHO, —COOR alebo —NO₂), t. j. nápadná odlišnosť vlastností ortoderivátov od vlastností izomérov meta a para. Tak ortonitrofenol



sa líši od druhých dvoch izomérov menšou rozpustnosťou vo vode, pretože jeho hydroxylový vodík stratil schopnosť tvoriť vodíkové mostíky s rozpúšťadlom, a väčšou tekavosťou, pretože v kondenzovanom stave netvorí intermolekulové vodíkové mostíky. Izomér para



i meta má tekavosť menšiu, pretože pri jeho vyparovaní sa spotrebuje istá energia na prerušenie vedľajších väzieb.

Vodíkové mostíky sa dokazujú obyčajne analýzou infračerveného absorpčného spektra. Hydroxylová skupina sa prejavuje charakteristickým pásmom s určitou dĺžkou vlny, ktorá súvisí s tým, že absorbovaná svetelná energia sa

*) Gréc. chélé = rak. Dve vetve molekuly sa spolu chytia ako klepetá raka.