

Molekulové slúčeniny karbonových kyselín s jednomocnými alkoholmi zistené Úhlovým osmometrom

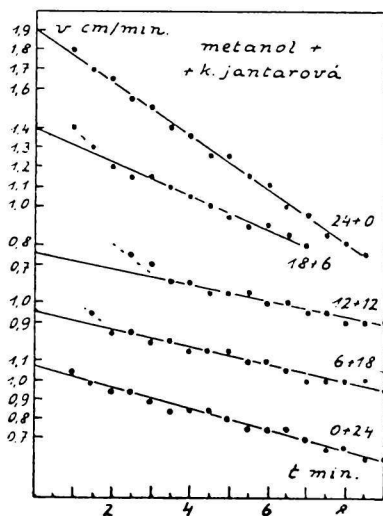
B. STEHLIK.

V. Meranie.

(Dokončenie)

U roztokov karbonových kyselín je počiatočná rýchlosť osmózy prakticky úmerná koncentrácii. Pre tieto slabé elektrolyty môžeme preto bez obáv z rušivého účinku elektroosmózy používať vzťahov odvodených pre neelektrolyty.

2m metanol bol smiešaný s $m/3$ kyselinou jantarovou v pomeroch 18 : 6, 12 : 12 a 6 : 18 cm^3 . Každým z týchto piatich roztokov bola trstinová blana vopred tri razy vypláknutá a potom naplnená. Po pripojení kapiláry bola blana ponorená do vody a poloha menisku bola zapisovaná v polminútových intervaloch. Závislosť priemernej minútovej rýchlosti na čase, ktorý uplynul od ponorenia blany do vody, je na obr. 2 znázornená bodmi. Lineárnou extrapoláciou zistené hodnoty v_0 sú



Obr. 2.

prenesené do diagramu 7. Složenie miešanky je tu nanášané na os úsečiek tak, že zľava do prava sa počíta množstvo cm^3 metanolu a opačne zprava do ľava množstvo cm^3 kyseliny jantarovej použitej k prípraveniu $24 cm^3$ miešanky. U obidvoch pôvodných roztokov použitých na miešanie sú naznačené tiež hodnoty $v_0/2$ a tieto body sú spojené pomocnou priamkou. Pretože hodnota v_0 u miešanky 12 : 12 leží na tejto priamke, je nájdený bod, v ktorom sa pretínajú nahor vypuklé oblúky nakreslené ručne. $2m$ metanol tvorí molekulu slúčeninu s $m/3$ kyselinou jantarovou pri objemovom pomere 1:1. Keby metanol bol len $m/3$ ako kyselina jantarová, teda šesťkrát zriedenejšia, spotrebovali by sme ho šesťkrát viac. Objemový pomer ekvimolárných roztokov bol by potom 6:1, takže $x = 6$. Jedna molekula kyseliny jantarovej reaguje so šiestimi molekulami metanolu.

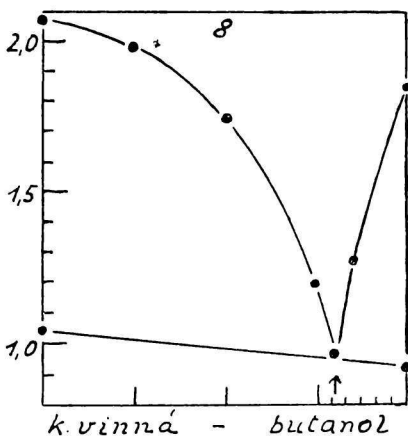
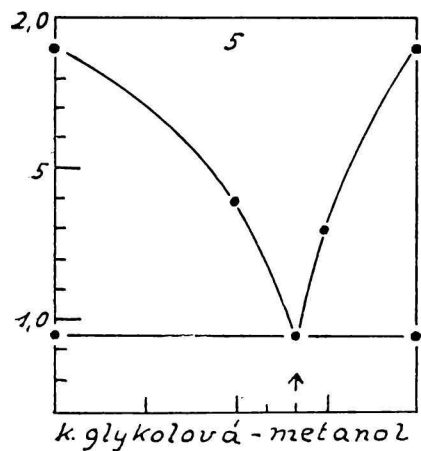
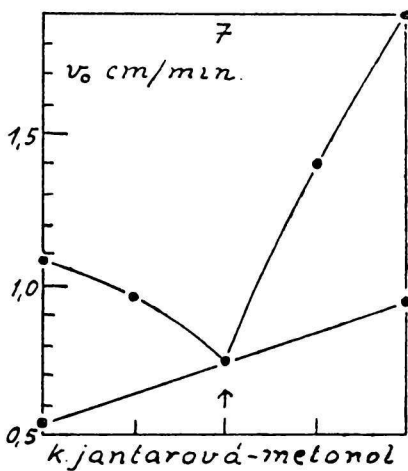
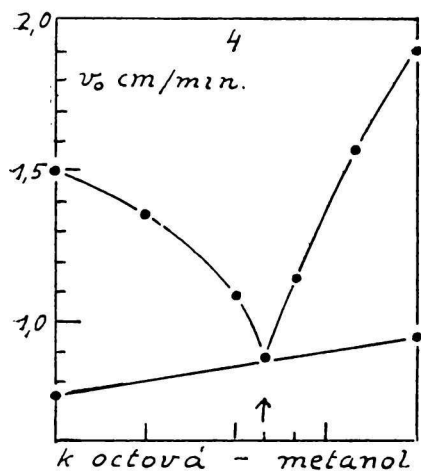
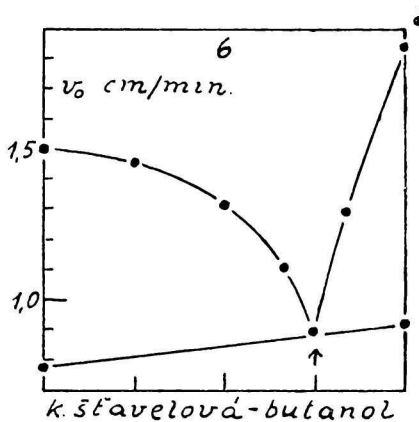
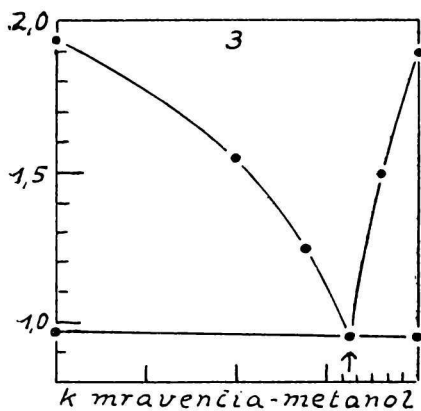
Obecné je výhodný tento postup: Pripravíme dva roztoky o molarite vyjadrenej racionálnym číslom, ktoré zvolíme tak, aby sa váhové koncentrácie roztokov príliš nelíšili. Keď u miešank s objemovými pomermi 18:6, 12:12 a 6:18 cm nedajú sa body spojiť jediným plynulým oblúkom, pokúsime sa načrtnúť dva nahor vypuklé oblúky, ktoré sa pretínajú na pomocnej priamke. Z priesečiku odhadneme pravdepodobné x , pripravíme príslušnú miešanku a presvedčíme sa, či jej hodnota v_0 leží naozaj na pomocnej priamke.

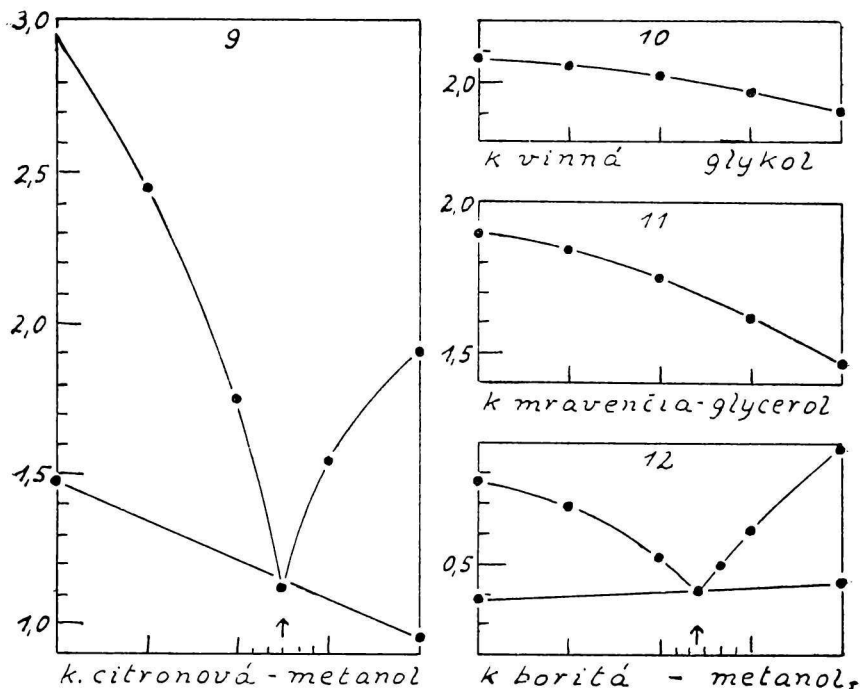
Týmto spôsobom boli vykonané merania, ktorých výsledky ukazujú obr. 3 až 12 a tab. IV, kde sú popri pomenovaniach slúčenín A a B uvedené molarity ich roztokov m , potom pomer objemov $A : B$ vyjadrených v cm^3 pri namiešaní molekulovej slú-

Tab. IV.

Obr.	A		B		A : B		
	alkohol	m	kyselina	m	cm^3	x	t. j.
3	metanol	2	mravčič	3	18 : 4	3	$1 \times 3 + 0$
4	metanol	2	octová	0,933	14 : 10	3	$1 \times 3 + 0$
5	metanol	2	glykolová	1	16 : 8	4	$1 \times 3 + 1$
6	butanol	$2/3$	šfavelová	$1/3$	18 : 6	6	$2 \times 3 + 0$
7	metanol	2	jantarová	$1/3$	12 : 12	6	$2 \times 3 + 0$
8	butanol	$2/3$	vínna	$1/3$	20 : 5	8	$2 \times 3 + 2$
9	metanol	2	citrónová	$1/3$	15 : 9	10	$3 \times 3 + 1$
10	glykol	1	vínna	$1/3$	—	0	—
11	glycerol		mravčič	3	—	0	—
12	metanol	1	boritá	$1/2$	15 : 10	3	$0 + 3$

čeniny a konečne počet molekúl alkoholu x pripadajúcich na jednu molekulu kyseliny, a to najprv celkový a potom rozdelený na súčet, ktorý bude vyložený.





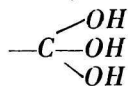
VI. Molekulové slúčeniny karbonových kyselín.

V pravidle o súvislosti počtu hydroxylových skupín s počtom jednomocných alkoholov, ktoré sa k nim viažu vedľajšou väzbou za vzniku molekulovej slúčeniny, bol vyjadrený vplyv kyslíkov viazaných étericky alebo acetálove na susedných uhlíkoch. Ako ďalší námet bola položená otázka, či bude toto pravidlo platiť i vtedy, keď je kyslík v molekule viazaný vedľa hydroxylového karbonu na tom istom atome, teda pre skupinu hydroxylovú, pre ktorú by sme očakávali číslo $x = 1$.

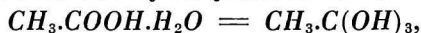
Výsledky merania uvedené v tab. IV však ukazujú, že ku kyseline mravečej i octovej sa viažu 3 metanoly, k šťavelovej 6 butanolov a k jantarovej 6 metanolov. Ku karboxylovej skupine sa teda viažu 3 jednoduché alkoholy. To isté platí i pre hydroxykyseliny: glykolová viaže 4 metanoly, t. j. 3 ku karboxylovej skupine a 1 k hydroxylovej, vinná 8 butanolov, t. j. po 3 ku 2 karboxyloam a po 1 ku 2 hydroxyloam, citrónová 10 metanolov, t. j. po 3 ku 3 karboxyloam a 1 k hydroxyloam. Glykol ani glycerol s karbonovými kyselinami nereagujú, podobne ako viacmocné alkoholy medzi sebou.

Že pravidlo o 3 hydroxyloch na susedných uhlíkoch platí v prípade, keď sú 3 hydroxyly viazané na tom istom atome, ukazuje reakcia 3 metanolov s kyselinou boritou. Karbonové

kyseliny sa teda chovajú pri tvorení molekulových slúčenín s jednomocnými alkoholmi tak, ako by mali formu *o r t o*, t. j. skupinu



Vzhľadom na to, že miešaniны kyseliny octovej s vodou majú najväčšiu hustotu a najväčšiu viskozitu pri molekulárnom pomere 1 : 1, poukazovalo sa síce aj na jestvovanie formy *o r t o*

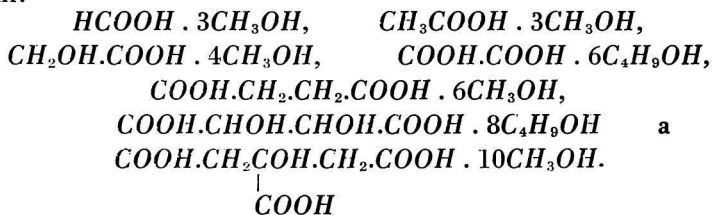


avšak termická analýza tomu nenasvedčuje.

Pri výklade vedľajšej väzby troch jednodocných alkoholov ku karboxylovej skupine treba uvažovať i o možnosti, že ide o koordináciu troch alkoholov ku karboxylovému vodíku, ktorý je podstatne kyslejší ako hydroxylový vodík viacmocných alkoholov. Rozhodnutie medzi obidvoma uvedenými výkladmi možno očakávať od získania ďalších skúseností. Poznatky o koordinácii jednodocných alkoholov k vodíkovým iónom silných kyselín, o ktorých bude reč v ďalšej publikácii, nedajú sa použiť pri tomto rozhodnutí, pretože adičné centrá iónov v roztoku sú podľa F. E p h r a i m a¹⁴⁾ voľné, zatiaľ čo adičné centrá atomov vstavaných do molekuly sú tienené tým, že atom je molekulou čiastočne obkolesený.

Súhrn.

Meraním rýchlosti osmózy trstinovou blanou boli zistené tieto molekulové slúčeniny karbonových kyselín s jednomocnými alkoholmi:



Karboxylová skupina viaže tri molekuly jednomocného alkoholu. Chová sa teda tak, ako by mala formu *o r t o*.

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

Summary.

Molecular compounds of the carbon acids with monohydric alcohols.

The minimal value of the velocity of osmosis through a reed membrane into a diluted mixture of carbon acid with monohydric alcohol, lying on the line connecting the half-values of the velo-

