

Ku konštitúcii kyseliny fosforitej

BLAHOŠLAV STEHLÍK

Pretože kyselina fosforitá H_3PO_3 vzniká hydrolyzou PCl_3 , dal by sa jej pripísať súmerný štruktúrny vzorec $\text{P}(\text{OH})_3$. Tomu však odporuje jej dvojsýtnosť, ktorú naposledy potvrdil Y. Takahashi a N. Yui¹⁾ meraním pH sklenou elektródou pri neutralizácii hydroxydom sodným. Kyseline fosforitej sa preto podľa návrhu A. Michaelisa a J. Amano²⁾ prisudzuje nesúmerný vzorec $\text{O}:\text{PH}(\text{OH})_2$, v ktorom jeden z troch vodíkov je priamo viazaný na päťmocný fosfor. Samotná sýtosť kyseliny nie je však ešte dôkazom jej konštitúcie, ako sa ukázalo napr. v práci³⁾ o dvojsýtnej H_6TeO_6 .

Nesúmernému vzorcu kyseliny fosforitej nasvedčujú niektoré chemické reakcie. Tak F. C. Palazzo a F. Maggiasco⁴⁾ pripravili pôsobením diazoetanu len dietyléster $\text{POH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. Trietyléster $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ vzniká síce podľa A. Arbusov⁵⁾ pôsobením alkoholátu sodného na PCl_3 , prechádza však katalytickým pôsobením alkylhaloidov na izomér $\text{O}:\text{P}:\text{C}_2\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. Deriváty trojmocného fosforu tvoria adičné slúčeniny s meďnými halovými soľami, deriváty päťmocného fosforu však nie. Pretože ani H_3PO_3 ani $\text{POH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ takých adičných slúčenín netvoria, pokladá A. Arbusov ich fosfor za päťmocný.

Súmernému vzorcu kyseliny fosforitej by nasvedčovala soľ K_3PO_3 . Jej pripravenie tavením K_3PO_4 s CuSCN ohlásili J. Sperber a J. F. Bodmer.⁶⁾ Nakoľko však nezískali prípravok čistý a neuviedli jeho analýzu, vyslovuje A. Simon⁷⁾ pochybnosť o tejto slúčenine.

J. C. Ghosh a S. K. Das⁸⁾ začali skúmať konštitúciu kyseliny fosforitej Ramanovým spektrom. A. Simon a F. Fehér⁹⁾ v tom pokračovali. Súmernému vzorcu by podľa A. Simona⁷⁾ odpovedala buď hviezdovitá konfigurácia s trojskrutnou osou buď konfigurácia ihlanová. V oboch prípadoch sa očakávajú tri spektrálne čiary. Nesúmernému vzorcu odpovedá štvorstenová konfigurácia, pri ktorej sa očakáva šesť čiar. Pozorované spektrum s piatimi čiarami možno pokladať za neúplné, ktoré nasvedčuje konfigurácii štvorstenovej, teda vzorcu nesúmernému. Čiara o vlnočte 2485 cm^{-1} , ktorá vo spektre H_3PO_4 chýba, dá sa pripísať kmútanu spolu viazaných atomov $\text{P}-\text{H}$, pretože v kvapalnom PH_3 našli D. M. Yost a T. F. Anderson¹⁰⁾ čiaru zhruha s rovnakým

vlnočtom 2306 cm^{-1} a N. Gopal Pai¹¹⁾ v PH_4J s vlnočtom 2304 cm^{-1} . Keby sa dokázalo, že K_3PO_3 ohlásený J. Sperberom a J. F. Bodmerom skutočne jestvuje, bolo by treba u kyseliny fosforitej predpokladať tautomernú rovnováhu obidvoch foriem. Pritom by však súmerná forma mohla mať iba takú malú koncentráciu, že ju Ramanovo spektrum neregistruje.

Na pracovnom sjazde Spolku chemikov Slovákov v Banskej Štiavnici 1947 navrhol p. prof. Dr. T. Krémaský, aby sa konštitúcia kyseliny fosforitej preskúšala metódou osmózy trstinovou blanou. Autor mu ďakuje za tento podnet.

Metóda bola vopred vyskúšaná na kyseline fosforečnej, u ktorej niet pochyb o konštitúcii $\text{O}:\text{P}(\text{OH})_3$. Trstinové čísla kyseliny pre rôzne alkoholy (t. j. počet molekúl alkoholu pripadajúcich na jednu molekulu kyseliny v molekulovej slúčenine indikovanej blanou) sú 15, 9 a 6. Najväčší spoločný deliteľ týchto čísel ukazuje na 3 rovnocenné adičné centrá, t. j. na 3 hydroxylové vodíky. Pritom je pozoruhodné, že v rade trstinových čísel chýba číslo 12, t. j. štvornásobok čísla 3. Ku každému hydroxylovému vodíku v kyseline ortofosforečnej sa aduje 5, 3 alebo 2 alkoholy, zatiaľ čo k vodíkovému ionu — ako uvádza práca¹²⁾ — o 1 viacej, totiž 6, 4 alebo 3. V obidvoch prípadoch ide o tie isté koordinačné čísla, keď uvážime, že u kyseliny fosforečnej je k vodíku viazaný hydroxylový kyslík, ktorý zaujíma jedno koordinačné miesto. Slúčenina s C rovnocennými koordinačnými centrami (vodíkoch) má teda trstinové číslo

$$x = C(k - 1), \quad (1)$$

kde k je koordinačné číslo. Zobecnením prideme k vzťahu, ktorý vyjadruje trstinové číslo slúčeniny s vodíkmi rôzneho funkčného významu:¹³⁾

$$x = \sum C_i(k_i - 1). \quad (2)$$

Pokusmi s kyselinou fosforitou, ktorá bola pripravená hydrolýzou PCl_3 , zistily sa trstinové čísla 10, 6, a 4. Ich najväčší spoločný deliteľ ukazuje na 2 vodíky, ktoré sú viazané podobným spôsobom, ako vodíky v kyseline ortofosforečnej, teda na 2 vodíky hydroxylové. Tretí vodík je viazaný spôsobom iným, teda priamo na fosfor. Tento vodík neaduje alkoholy (netvorí mostík k ich kyslíku), lebo silné vodíkové mostíky sa podľa L. Huntera¹⁴⁾ tvoria iba medzi prvkami I. jednoduchej periódy, kým u prvkov II. jednoduchej periódy môžu byť slabé, ak vôbec jestvujú. Vodíkový mostík $\text{P}-\text{H}\cdots\text{O}$ dosiaľ nezistili. Vzťah (2) sa dá pre kyselinu fosforitú vyjadriť špeciálnym tvarom

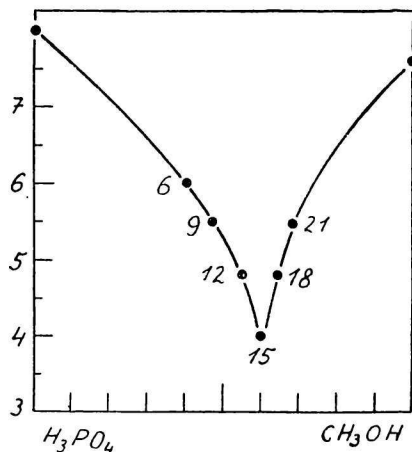
$$x = 2(k - 1) + 1(l - 1),$$

podľa ktorého $x = 10, 6, 4$ pre $k = 6, 4, 3$. Tým je mesúmerný vzorec dokázaný. Keby sa raz potvrdilo, že K_3PO_3 ohlásený J. Sperberom a J. F. Bodmerom naozaj jestvuje, potom by o osmo-

tickej metóde platilo, čo sa v tejto súvislosti povedalo o Ramanovom spektre.

P o k u s n á č a s ť.

Roztok jednomocného alkoholu s koncentráciou m uvedenou v tabuľke bol miešaný s $m/10$ roztokom kyseliny fosforečnej alebo fosforitej tak, aby molárny pomer alkoholu ku kyseline bol vždy daný celým číslom. Trstinové číslo sa vypočítalo zo zloženia smesi, ktorá v diagrame závislosti extrapolovanej počiatkovej rýchlosti osmózy na složení roztoku ležala aspoň približne v priechiku dvoch oblúkov, ako ukazujú dva príklady na obrázkoch.

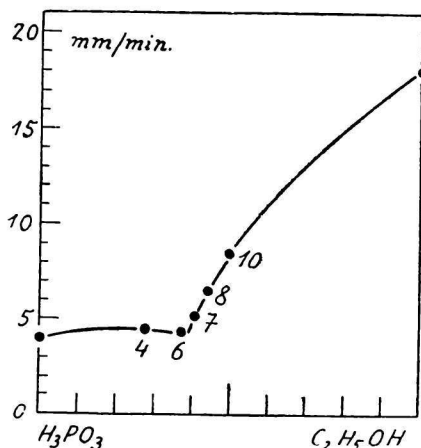


Trstinové číslo kyseliny fosforečnej pre metanol $x = 15$ je zrejme z priesečníku (obr. 1.) u smesi namiešanej zo 6 cm³ 1m—CH₃OH a 4 cm³ 0,1 m—H₃PO₄. Disociácia kyseliny, hoci je dosť značná, nemá veľký vplyv na hodnotu trstinového čísla a nepôsobí rušivo. Keď disociačná konštanta prvého stupňa je $K = 0,008$, je pri koncentrácii $c = \frac{1}{10} \cdot \frac{4}{10} = 0,04$ disociačný stupeň $\alpha = 0,36$, ako vychádza zo vzťahu

$$\frac{\alpha^2 \cdot 0,04}{(1 - \alpha)} = 0,008.$$

Pretože vodíkový ion koordinuje o 1 alkohol viac ako atom vodíka viazaný v molekule, malo by sa nájsť trstinové číslo $x = 15,36$. Priesečník by teda nemal ležať pri objemovom pomere 6:4, ale pri 6,06:3,94. Tento rozdiel je však taký malý, že sa rýchlosťou osmózy už nedá spoľahlivo posúdiť.

Trstinové číslo kyseliny fosforitej pre etanol (obr. 2), je určené tým, že priesečník oblúkov leží popri smesi namiešanej z 3 cm³ 1m—C₂H₅OH a 5 cm³ H₃PO₃. Keď disociačná konštanta prvého stupňa je $K = 0,01$, je pri $c = \frac{1}{10} \cdot \frac{3}{8} = \frac{1}{16}$ disociačný stupeň $\alpha = 0,33$. Presnejšej hodnote trstinového čísla $x = 6,33$ odpovedá približne aj pozorovanie. Na odchýlku od celistvého čísla spôsobenú disociáciou, sa však v tabuľke neberie ohľad, lebo nie je spoľahlivo merateľná a cieľ tejto práce to nevyžaduje.



A	m	B	m	A:B	x
CH ₃ OH	1	H ₃ PO ₄	0,1	6:4	15
C ₂ H ₅ OH	1	"	0,1	9:10	9
C ₃ H ₇ OH	0,5	"	0,1	9:5	9
C ₄ H ₉ OH	0,5	2	0,1	6:5	6
CH ₃ OH	1	H ₃ PO ₄	0,1	5:5	10
C ₂ H ₅ OH	1	"	0,1	3:5	6
C ₃ H ₇ OH	1	"	0,1	3:5	6
C ₄ H ₉ OH	0,5	"	0,1	4:5	4

S ú h r n.

Trstinová blana indikuje molekulové slúčeniny kyseliny fosforeitej s 10, 6 alebo 4 alkoholmi. Konštitúcia O:PH(OH)₂ sa tým potvrdzuje.

Ústav fyzikálnej chémie

*Slovenskej vysokej školy technickej
v Bratislave.*

S u m m a r y.

Constitution of phosphorous acid O:PH(OH)₂ is confirmed by the osmotic method using a rush membrane. It is shown from the molecular compounds with 10, 6 or 4 monohydric alcohols.

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

Literatúra:

1. Y. Takahashi, N. Yui, Bul. Inst. Phys. Chem. Res. Japan 20, 521 (1941) Brit. A. 1942, I, 297, — 2. A. Michaelis, J. Amanoff, Ber. 7. 1699 (1874), 8, 504 (1875), 30, 1003 (1897). — 3. B. Stehlik, Chem. zvesti 2, (1948). — 4. F. C. Palazzo, F. Maggiacomo, Atti R. Acad. Lincei 17, 423 (1908). — 5. A. Arbusow, Journ. russ. phys. chem. Ges. 38, 162, 293 (1906), — 6. J. Sperber, J. F. Bodmer, Ber. 69, 974 (1936). — 7. A. Simon, Z. Elektrochem. 49, 413 (1943). — 8. J. C. Ghosh, S. K. Das, J. phys. Chem, 36, 586 (1932). — 9. A. Simon, F. Fehér, Z. anorg. Chem. 230, 291 (1937). — 10. D. M. Yost, T. F. Anderson, J. chem. Physics 2, 624 (1934). — 11. N. Gopal Pai, Indian J. Physics Proc. 7, 285 (1932). — 12. B. Stehlik, Chem. zvesti, 252 (1947); Coll. 12, 516 (1947). — 13. B. Stehlik, Chem. listy 42, (1948), 14. L. Hunter, Ann. Rep. Progr. Chem. 43, 141, 1946.

Príspevok k poznaniu rastliných amyláz

IMRICH STEIN

Složenie diastatických komplexov nevyklíčených obilín.

Podľa diastatického obsahu, zisteného dnešnými skúšobnými metódami, dajú sa nevyklíčené obilniny zaradiť do skupiny s vysokým diastatickým obsahom ako pšenica, žito a jačmeň a do skupiny slabodiastaticky účinných obilnín ako proso, ovos a kukurica.

Proti takémuto, v technológii kvasného priemyslu všeobecne používanému triedeniu hovoria niektoré biochemické zjavy, ktoré dosiaľ z neznámych príčin zostali nepovšimnuté. Tak napr. zdá sa byť veľmi nepravdepodobným, aby takmer rovnaký škrobový obsah obilnín (56,38), bol pri klíčení odbúraný u jedných veľkým, u druhých nepatrným množstvom amylázy. Proti zisteným rozdielom v diastatickej mohutnosti (tab. 1, stĺp. 5), hovorí aj skutočnosť, že za primeraných a rovnakých pokusných podmienok prípravené výluhy z obilnín dávajú po scukrení rovnakú farebnú reakciu s jódovým roztokom. Úplná premena škrobu poukazuje vlastne na rovnaký diastatický obsah výluhov.

Okolnosti zdajú sa nasvedčovať tomu, že príčina tejto diskrepacie neleží len v neznalosti bližšieho složenia enzýmu a z toho vyplývajúcej nedokonalosti spôsobov jej určenia, ale aj v tom, že veľká väčšina našich vedomostí o rastlinných amylázach je aplikovaná z nálezov o amyláze nevyklíčeného jačmeňa a nepochádza z bezprostredných skúmaní.

Ú v o d.

Pôsobenie rastlinných amyláz na škrob prejavuje sa všeobecne troma charakteristickými zmenami substrátu, a to stekutením škrobového mazu, vznikom redukujúcich slúčenín, menovite maltózy