

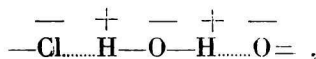
- tate was used, as an aid, and following derivatives were prepared:
- 1,2—3,5-diacetone-4-toluensulfonyl-xylitol; crystallic, m. p. = 71—73°C.
 - 3,5-monoacetone-1,2,4-tribenzoyl-xylitol; crystallic, m. p. = 103—104°C.
 - 3,5-monoacetone-1,2,4-trimethylo-xylitol; amorphous, b. p. $n_D^{20} = 69—71^\circ\text{C}$, $n_D^{20} = 1,4324$.
 - 1,2,4-trimethylo-xylitol; amorphous, b. p. $n_D^{20} = 97—99^\circ$, $n_D^{20} = 1,4510$.
 - 1,2—3,5-diacetone-4-methylo-xylitol; amorphous, b. p. $n_D^{20} = 78—80^\circ\text{C}$, $n_D^{20} = 1,4393$.
 - 3,5-monoacetone-4-methylo-xylitol; amorphous, b. p. = 109—111°C, $n_D^{20} = 1,4603$.
 - 4-methylo-xylitol; amorphous, b. p. $n_D^{20} = 167—169^\circ\text{C}$.
 - 1,2,3,5-tetrabenzoyl-4-methylo-xylitol; crystallic, m. p. = 121—122°C.

*The Institute of Organic Chemistry,
Slovak Technical University, Bratislava.*

Osmometrická štúdia chloroformu a chloralhydrátu.

BLAHOŠLAV STEHLÍK a ALEXANDER TRÁČ

Pri osmometrickej štúdií troch kyselín chlór octových zistil A. Tráča¹⁾ že trstinová blana indikuje molekulové slúčeniny, v ktorých ku každému atómu chlóru sa koordinujú 3 molekuly jednocenného alkoholu alebo acetónu. Pretože molekulové slúčeniny indikované trstinovou blanou sa vysvetľujú tvorením sa vodíkových mostíkov, treba predpokladať, že spojenie chlóru s kyslíkom sprostredkuje molekula vody podľa zjednodušenej schémy



kde znamienka naznačujú polaritu atómov. Hoci sa zatiaľ nevie, či koordináciu 3 alkoholov k chlóróvemu atómu sprostredkuje 1 molekula alebo 3, rozširuje sa možnosť použitia osmometrickej metódy na štúdium slúčenín chlóru, ako ukazujú nasledujúce dva príklady.

Chloroform.

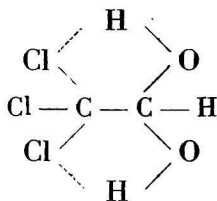
Nápadné odchýlky od aditívnosti fyzikálnych vlastností (najmä tlaku pary, hustoty a viskozity) u smesí chloroformu s kyslí-

katými rozpúšťadlami vysvetľuje M. L. H u g g i n s² vodíkovými mostíkmi C—H.....O, ktorým nasvedčujú i merania rozpustnosti,³ dielektrickej polarizácie⁴ a posuny absorpcie v infračervenom svetle.⁵⁻⁷ Pretože spektrálne posuny sú veľmi malé, upozorňuje H. H o y e r⁸, že pri ich vysvetľovaní treba značnej opatrnosti. Osmometrickým meraním sa má ukázať, či je vodík v chloroforme natoľko polárny, aby mohol vytvoriť vodíkový mostík ku kyslíkatej látke.

Trstinové čísla chloroformu sú 10 pre metanol a 7 pre etanol i butanol. Rozdiel $10 - 7 = 3$ ukazuje na zmenu koordinácie u 3 atomov chlóru. Keď sa ku každému chlóru koordinujú 3 metanoly alebo 2 vyššie alkoholy, zvyšuje 1 alkohol, ktorý sa aduje k vodíku. Vodík v chloroforme má teda schopnosť vytvoriť mostík C—H.....O. Nakoľko sa k nemu aduje vždy iba 1 alkohol, je jeho polarita pomerne malá. To súhlasí so spektroskopickým pozorovaním, pretože malé posuny absorpčného pásu znamenajú podľa C. S. V e n k a t e s w a r n a⁹ malú polaritu vodíka.

Chloralhydrát.

Zo spektroskopického pozorovania v infračervenom svetle usudzuje M. M. D a v i e s,¹⁰ že v chloralhydráte sa hydroxylové skupiny fixujú chlóróvými atomami do polohy *cis*, nevyslovuje však priamo, či ide o vodíkové mostíky zatvárajúce chelátové kruhy:



Trstinové čísla chloralhydrátu sú 9 pre metanol a 7 pre vyššie alkoholy i pre dietyléter.

Predpokladajme vopred, že v chloralhydráte niet chelátových kruhov. Rozdiel $9 - 7 = 2$ ukazoval by potom na zmenu koordinácie u 2 hydroxylov. Keby sa ku každému z nich koordinovaly alebo 2 alkoholy, alebo 1, potom by sa zvyšok trstinového čísla 5 ($= 9 - 2 \cdot 2$ alebo $7 - 2 \cdot 1$) nedal rovnomerne rozdeliť na 3 rovnocenné chlóry. Zvyšok deliteľný 3 by sme dostali iba vtedy, keby sa ku každému hydroxylu koordinovaly alebo 3, alebo 2 alkoholy. Potom by sa ku každému chlóru adoval iba 1 alkohol. To však odporuje skúsenosti s kyselinami chlóróctovými a s chloroformom, kde sa k chlóru koordinoval väčší počet alkoholov. Uvedený predpoklad bol preto nesprávny.

Zostáva iba druhá možnosť, že v chlorhydráte sú dva chelá-

tové kruhy. Jestvovanie mostíkov O—H.....Cl je takto dokázané, hoci následujúce vysvetlenie trstinových čísel nie je jednoznačné.

Pretože vodík zatvorený do chelátového kruhu nemá podľa E. N. L a s s e t r e -ho¹¹⁾ schopnosť tvoriť mostík súčasne ešte k inej molekule, neaduje sa k hydroxylovi nič. Nájdené trstinové čísla 9 a 7 treba rozdeliť medzi 3 chlóry tak, aby na 2, ktoré sú v chelátovom kruhu, pripadlo po menšom počte alkoholov ako na tretí. Vytvorením sa vodíkových mostíkov zmenší sa totiž polarita prvých dvoch vodíkov, zatiaľ čo polarita tretieho sa zväčší. Keďže sa u chloroformu adovaly ku každému chlóru alebo 3 alebo 2 alkoholy, bude sa u chloralhydrátu pravdepodobne koordinovať k prvým dvom chlóróm menej a k tretiemu viacej. Vzťah pre trstinové číslo chloralhydrátu

$$x = \sum h_i (k_i - 1),$$

kde h_i je počet atomov chlóru i -tého funkčného významu a k_i je koordinačné číslo, dá sa potom vyložiť dvoma pravdepodobnými výkladmi:

1. Keď rozdiel čísel $9 - 7 = 2$ znamená zmenu koordinácie u 2 chlóróv o 1, dá sa písať:

$$\begin{aligned} 9 &= 2.2 + 1.5, \\ 7 &= 2.1 + 1.5. \end{aligned}$$

2. Keď rozdiel čísel $9 - 7 = 2$ znamená zmenu koordinácie u 1 chlóru o 2, pretože zmena koordinačného čísla robí skok v prirodzenom rade číselnom, dá sa písať:

$$\begin{aligned} 9 &= 2.2 + 1.5, \\ 7 &= 2.2 + 1.3. \end{aligned}$$

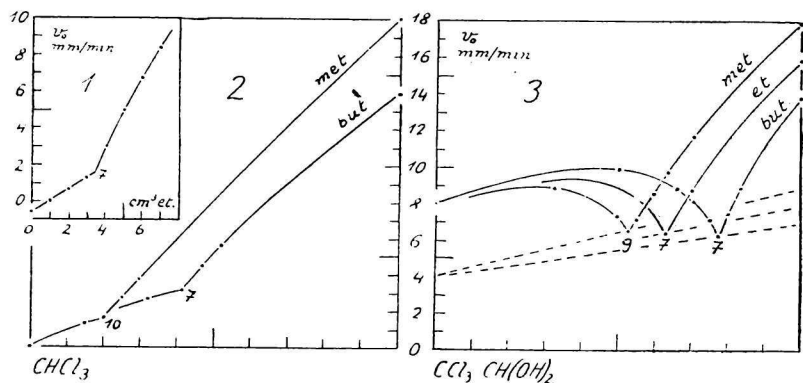
P o k u s n á č a s ť.

K 100 cm^3 $0,048 \text{ m}$ chloroformu sa pridávalo postupne po 1 cm^3 10 m etanolu. Extrapolovaná počiatočná rýchlosť osmózy sa mení s množstvom pridaného etanolu tak, že v diagrame (obr. 1) sa krivka lomí pri $3,4 \text{ cm}^3$ 10 m etanolu. Trstinové číslo chloroformu je potom

$$\frac{3,4 \cdot 10}{100 \cdot 0,048} = 7,1 \doteq 7.$$

Meranie sa začínalo pri výške menisku 8 cm , zatiaľ čo u ostatných meraní (obr. 2 a 3), ktoré sa vykonali zvyčajným spôsobom miešania roztokov, začínalo sa pri výške menisku 3 cm , aby sa zmenšil vplyv hydrostatického tlaku na rýchlosť osmózy. Výsledky meraní

sú shrnuté v tabuľke.



A	m	B	m	A : B	x
metanol	2	chloroform	1/20	1 : 4	10
etanol	10		0.048	3,4 : 100	7
butanol	1/2		1/20	7 : 10	7
metanol	2	chloralhydrát	1/4	9 : 8	9
etanol	1	"	1/4	7 : 4	7
butanol	1/2	"	1/4	7 : 2	7
éter	1/2	"	1/4	7 : 2	7

S ú h r n.

Osmometrickou metódou s použitím trstinovej blany sa zistilo, že 1. vodík v chloroforme je polárny a schopný tvoriť mostík ku kyslíku alkoholov a 2. v chloralhydráte sú hydroxyly zatvorené do chelátových kruhov mostíkom $O - H \cdots Cl$.

Ústav fyzikálnej chémie

Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave.

S u m m a r y .

A osmometric study of chloroform and chloral hydrate. By the osmometric method using a rush membrane have been ascertained, that 1. the hydrogen atom of chloroform is polar and able

to form a hydrogen bridge with the oxygen atoms of alcohols and 2. in chloral hydrate are the hydroxyle groups closed into two chelate rings by the bridge $O - H \cdots Cl$.

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

Literalúra

1. A. Tkáč, Chem. listy **42**, 169 (1948).
2. M. L. Huggins, J. Org. Chem. **1**, 452 (1936).
3. G. F. Zellhoefer, M. J. Copley, C. S. Marvel, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 1337 (1938).
4. D. P. Earp, S. Glasstone, J. Chem. Soc. **1935**, 1709.
5. W. Gordy, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 605 (1938).
6. A. M. Buschwell, W. H. Rodebush, M. F. Roy, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 2528 (1938).
7. W. Gordy, J. Phys. Chem. **7**, 93 (1939).
8. H. Hoyer, Z. Elektrochem. **50**, 64 (1944).
9. C. S. Venkateswaran, Proc. Ind. Acad. Sci. **7**, 13 (1938).
10. M. M. Davies, Trans. Farad. Soc. **36**, 333 (1940).
11. E. N. Lassetre, Chem. Rev. **20**, 259 (1937).

Nová metóda stanovenia nutritívnej hodnoty živných látok používaných v liehovarskom priemysle.

IMRICH STEIN.

Kultúrne kvasnice sú jednobunčné rastlinky, ktoré sa vyznačujú vlastnosťou, že ak sú vystavené určitým životným podmienkam, pozmenia svoje pôvodné vlastnosti. Zmena je pomíjajúca, keď životné podmienky, za ktorých sa kvasnice vyvinuly, sú prechodné, a trvalá keď ostávajú po dlhšiu dobu nezmenené. Trvalou zmenou fyziologického stavu stávajú sa nadobudnuté vlastnosti charakteristickým a dediteľným znakom kvasníc. Po niekoľkých generáciách zvyknutím na prostredie vzniká nová rasa, vyznačujúca sa určitými rasovými vlastnosťami kvasníc (Rasseneigenschaft).

Závislosť fyziologického stavu a charakteristických vlastností kvasníc na životných podmienkach, resp. prostredí kvasenia dalo základ pre priemyselné využitie a vypestovanie najvhodnejších kvasníc. Takto si každý sektor priemyslu vypestoval čisté kultúry z hľadiska rentability výroby najosvedčenejších kvasníc, ktoré sú známe podľa ich priemyselného použitia ako kvasnice pivovarské, droždiarske, vinárske, liehovarské a iné.