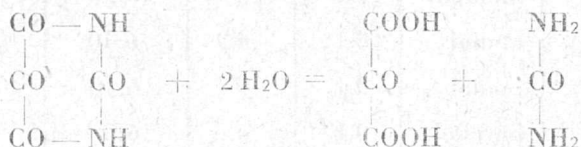


## Osmometrická štúdia aloxánu a jeho dimetylderivátu

BLAHOŠLAV STEHLÍK

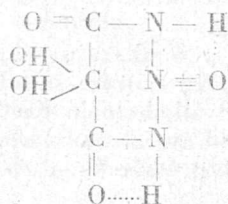
Aloxán možno označiť ako mezoxalylmočovinu, lebo sa účinkom zásad štiepi na kyselinu mezoxálovú a močovinu:



Pretože u močoviny bola dokázaná mezohydrická tautoméria,<sup>1)</sup> možno i u aloxánu očakávať podobné štruktúrne usporiadanie.

Aloxán má však ďalšiu štruktúrnú zaujímavosť. Jeho tetrahydrát, ktorý kryštaluje z vodného roztoku, mení sa nad koncentrovanou kyselinou sírovou v monohydrát, z ktorého sa dá voda ťažko odstrániť, tak ako z kyseliny mezoxálovej. Zatiaľ čo bezvodný aloxán, ktorý kryštaluje z acetónového roztoku, je žltý, sú jeho hydráty bezfarebné. Podobný farebný rozdiel sa vyskytuje u dietylésteru kyseliny mezoxálovej, ktorý v bezvodnom stave je žltozelený, avšak jeho hydrát je bezfarebný. Pretože farba látky súvisí s priamym spojením chromoforných karbonylových skupín, pripisuje sa kyseline mezoxálovej vzorec  $\text{COOH} \cdot \text{CH}(\text{OH})_2 \cdot \text{COOH}$ . Podobne i u aloxánu možno považovať jednu vodu za chemicky viazanú.

Cieľom tejto práce je overiť štruktúru aloxánu



osmometrickou metódou za použitia trstinovej blany. Pri tom bolo účelné porovnať aloxán s jeho dimetylderivátom.

## Výsledky merania

sú shrnuté v tabuľke, kde sú uvedené molarity spolu miešaných látok *A* a *B*, ich objemový pomer *A* : *B* vo smesi zodpovedajúcej zlomu na diagrame, ktorým sa znázornila závislosť počiatocnej extrapolovanej rýchlosti osmózy na složení smesi, a napokon nájdené trstinové číslo *x*.

Tabuľka.

*a* = aloxán, *d* = dimetylaloxán.

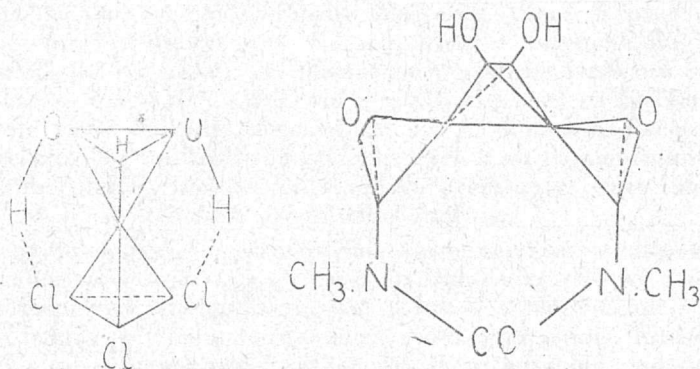
<i>m</i>	<i>A</i>	<i>m</i>	<i>B</i>	<i>A</i> : <i>B</i>	<i>x</i>
2	metanol	0,1	<i>a</i>	10:20	10
2	metanol	0,1	<i>d</i>	10:20	10
1	etanol	0,1	<i>a</i>	6:10	6
1	etanol	0,1	<i>d</i>	6:10	6
1/2	butanol	0,1	<i>a</i>	6:5	6
1/2	butanol	0,1	<i>d</i>	6:5	6
1/3	HCl	1/12	<i>a</i>	1:4	1
1/3	HCl	1/12	<i>d</i>	1:4	1
1/2	butanol	2/21	<i>a</i> .HCl	9:5,25	9
1/2	butanol	2/21	<i>d</i> .HCl	6:5,25	6
				9:5,25	9

Aloxán má tie isté trstinové čísla ako jeho dimetylderivát, a to 10 pre metanol a 6 pre etanol i butanol. Keďže sa obidve látky trstinovými číslami od seba nelíšia, vidno že u aloxánu sa alkoholy neadujú k vodíkom viazaným na dusík. Tieto vodíky sú teda zatvorené do chelátových kruhov. Tým je mezohydrická tautoméria aloxánu dokázaná.

Trstinové čísla 10 a 6 ukazujú svojou najväčšou spoločnou mierou na 2 hydroxyly, ku ktorým sa aduje alebo po 5 metanoloch, alebo po 3 vyšších alkoholoch. Ku každému vodíku sa teda koordinuje alebo 6 kyslíkov, alebo 4 kyslíky. Medzi trstinovými číslami sa nevyskytuje 8, pretože  $8 : 2 + 1 = 5$  nie je číslom koordináčnym.

Vyvstáva tu otázka, prečo hydroxyly v aloxáne i v jeho dimetylderiváte sa nezatvárajú do chelátového kruhu ku karbo-

nylovým kyslíkom, ako to robia hydroxyly chloralhydrátu ku chlórrom.<sup>2)</sup> Obr. 4 ukazuje, že pri voľnej otáčateľnosti uhlíkových štvorstenov u chloralhydrátu je možné, aby všetky atómy chelátového kruhu ležali v jednej rovine. Naproti tomu u dimetylaloxánu niet tejto podmienky. Keď atómy šesťčlenného kruhu ležia v nákrēsni, ležia v nej i karbonylové kyselíky, avšak hydroxyly vychádzajú do roviny k nej kolmej (smerom nahor a nadol).



Obr. 1.

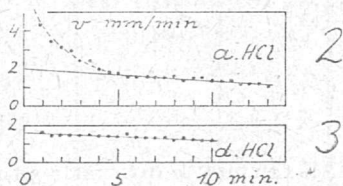
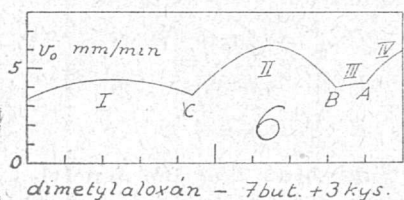
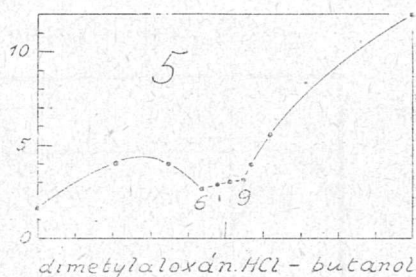
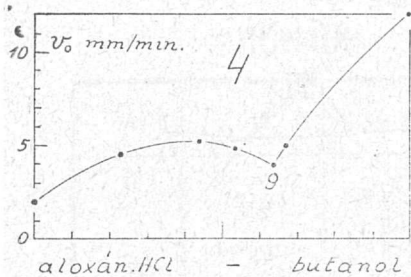
Aloxán má to isté číslo pre kyselinu soľnú ako jeho dimetylderivát, totiž 1. To sa dá vysvetliť vznikom anomálnej soli, v ktorej sa k 2 vodíkovým iónom viažu 2 molekuly látky tým spôsobom, že každý vodíkový ión koordinuje 2 dusíky dvoch rozličných molekúl. Medzi obidvoma skúšanými látkami je však iný podstatný rozdiel. Zatiaľ čo pri meraní s anomálnou soľou aloxánu prebieha rýchlostná krivka veľkým oblúkom k lineárnej časti (obr. 2), je rýchlostná krivka pri meraní s anomálnou soľou dimetyloxánu (obr. 3) lineárna už od začiatku. Podľa názorov opísaných v osmometrickej štúdií čpavku<sup>3)</sup> sa ukazuje, že anomálna soľ aloxánu je v roztoku rozpúšťadlom rozyoľnená a uplatňuje sa iba v póroch blany. Tomuto úsudku nasvedčujú ďalšie merania.

Smes aloxánu s kyselinou soľnou o složení, ktoré zodpovedá anomálnej soli, bola miešaná s butanolom a našlo sa trstinové číslo 9 (obr. 4). To znamená, že 6 alkoholov sa aduje k aloxánu, a 3, ako ukázal pokus so samotnou kyselinou soľnou,<sup>4)</sup> k vodíkovému iónu.

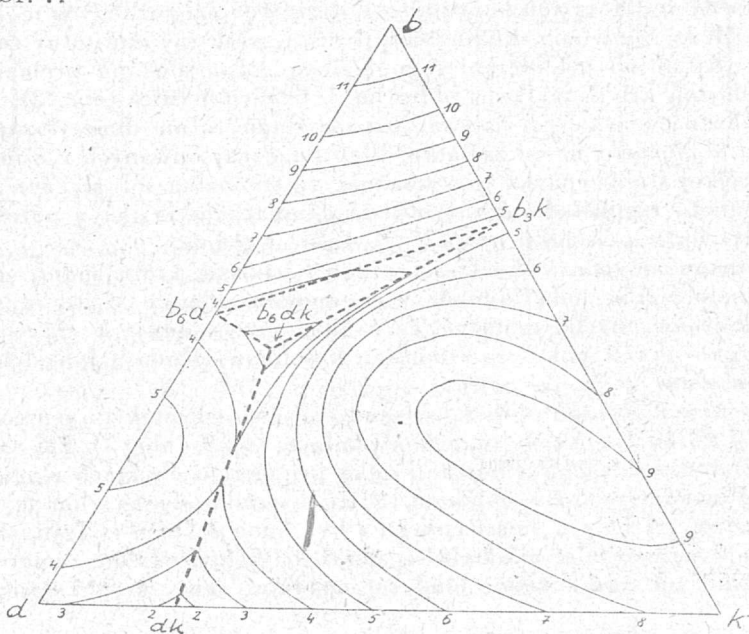
Anomálna soľ dimetylaloxánu, písaná skráteným vzorcom  $C_6H_8O_5N_2.HCl$ , má dve trstinové čísla, a to 6 a 9. (obr. 5). Pri tom je pozoruhodné, že rýchlostné krivky pri meraní obidvoch zlomov na diagrame začínaly oblúkom. Príčina vzniku dvoch zlomov je teda iná než bola u smesi čpavku s kyselinou soľnou.<sup>3)</sup> Trstinové číslo 6 znamená, že alkoholy sa adujú iba k hydroxylovi dimetylaloxánu. K vodíkovému iónu sa neadujú, lebo je obkolesený

dušikmi v anomálnej soli. Druhé číslo 9 znamená, že ďalšie 3 alkoholy sa adujú k vodíkovému iónu, z čoho usudzujeme, že anomálna soľ sa na dbytkom butanolu rozvolnila, pretože k vodíkovému iónu sa alkohol aduje silnejšie ako dimetylaloxán. Aby sa tento úsudok ozrejmil, bola osmometricky preskúmaná celá

Obr. 2—6

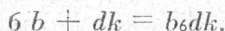


Obr. 7.

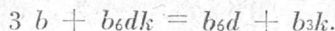


roztokov  $m/12$  dimetylaloxánu —  $m/3$  kyseliny soľnej —  $m/2$  butanolu. V rohoch trojuholníkového diagramu (obr. 7) sú tieto tri látky označené počiatočnými písmenami  $d$ ,  $k$ ,  $b$ , na stranách sú podvojně slúčeniny  $dk$ ,  $b_3k$ ,  $b_6d$  a vo vnútri potrojná slúčenina  $b_6dk$ . Rýchlosti osmózy vyjadrené celistvým počtom  $mm/min.$  sú naznačené izotáchami.<sup>3)</sup> Plochy diagramu, ktoré si predstavíme v priestore, pretínajú sa v čiarach, ktoré v priemete do roviny trojuholníka sú čiarkovane naznačené priamymi úsečkami  $b_6dk - dk$ ,  $b_6dk - b_3k$ ,  $b_6dk - b_6d$ ,  $b_6d - b_3k$ . Bod ležiaci na úsečke predstavuje smes slúčenín naznačených pri jej koncoch. Úsečky rozdeľujú diagram na 4 oblasti, z ktorých 2 sú trojuholníkové a 2 štvoruholníkové. Bod ležiaci v oblasti predstavuje smes látok naznačených vo vrcholoch príslušného uholníka.

Spojnice  $b_6dk$  s podvojnými slúčeninami na stranách trojuholníka rozdeľujú diagram na 3 štvoruholníky. Horný z nich je však rozdelený ešte spojnícou  $b_6d - b_3k$  na 2 trojuholníky. Týmto posledným rozdelením sa ozrejmuje opísaný už pokus: Keď k anomálnej soli primiešavame rastúce množstvo butanolu, pohybujeme sa v trojuholníkovom diagrame po priamke od  $dk$  ku  $b$ . Najprv sa tvorí, a to až k prvému zlomu na obr. 5, potrojná slúčenina:



Pri ďalšom primiešavaní  $b$  prejdeme od binárnych smesí na spojnici  $dk - b_6dk$  k ternárnym smesiám v oblasti vnútorného trojuholníka, kde sa rozvíja anomálna soľ:



Táto reakcia sa ukončí na spojnici  $b_6d - b_3k$  druhým zlomom na obr. 5. Ďalej primiešavaný  $b$  zostáva bezo zmeny a tak sa tvoria smesi v oblasti horného trojuholníka.

Prečo nie sú aj dolné 2 štvoruholníky v diagrame rozdelené voľajákymi spojnícami na trojuholníky?

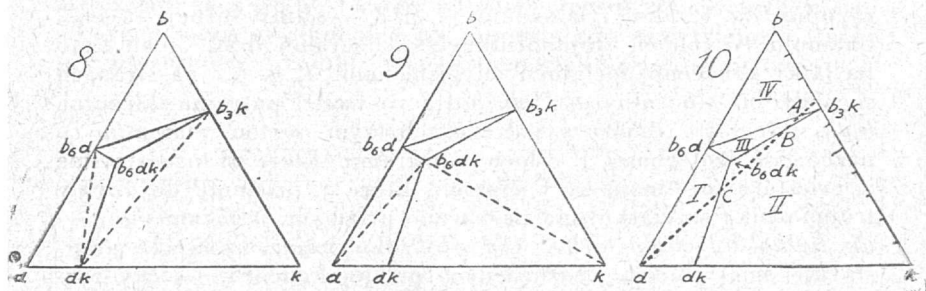
Ľavý štvoruholník bol by rozdelený spojnícou  $b_6d - dk$  (obr. 8), keby nemohly látky  $d$  a  $b_6dk$  spolu jestvovať, t. j. keby sa  $b_6dk$  účinkom  $d$  rozvoľňovalo podľa rovnice



Pretože však taký zlom sa na priestorovom diagrame neukazuje, vidno, že butanol nemá snahu prejsť z hydroxylov anomálnej soli kvantitatívne na hydroxyly dimetylaloxánu,

Ľavý štvoruholník bol by rozdelený na dva trojuholníky spojnícou  $b - b_6dk$  (obr. 9), keby nemohly slúčeniny  $dk$  a  $b_6d$  spolu jestvovať, t. j. keby reagovaly podľa rovnice





Pretože sa však ani taký zlom na priestorovom diagrame neukazuje, vidno, že butanol nemá snahu prejsť z dimetylaloxánu kvantitatívne na anomálnu soľ.

Spojením obidvoch úsudkov vyplýva, že butanol sa aduje k dimetylaloxánu i k jeho anomálnej soli (aspoň približne) rovnako silne. V oblasti ľavého štvoruholníka sú preto všetky štyri látky v rovnováhe:



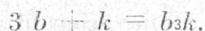
Podobnou úvahou odvodíme, že v oblasti pravého štvoruholníka sa butanol aduje (aspoň približne) rovnako silne k vodíkovému iónu ako k anomálnej soli dimetylaloxánu, čo vyjadruje rovnováha



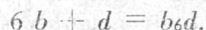
Jediná kvantitatívna reakcia trojnej slúčeniny  $b_0dk$  je teda spomenuté jej rozvoľňovanie butanolom, t. j. nahradzovanie mostíka NHN mostíkom OHO.

Aby sme si objasnili reakcie v ternárnej sústave, uvažujme o príklade, že smiešame butanol s kyselinou v objemovom pomere 7 : 3 a že túto smes budeme miešať s rastúcim množstvom dimetylaloxánu. Závislosť rýchlosti osmózy na složení smesi ukazuje obr. 6, na ktorom vidíme tri zlomy A, B, C. Tento rez ternárnym diagramom, ako ukazuje obr. 10, prechádza cez všetky štyri oblasti.

Na začiatku sa adoval  $b$  ku  $k$ :



Pri tom časť  $b$  zostala v nadbytku. Keď primiešavame  $d$ , aduje sa k nemu nadbytočné  $b$ :



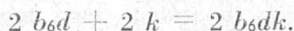
Vznikne tak smes látok v oblasti IV. Vyčerpanie  $b$  sa prejaví zlomom A.



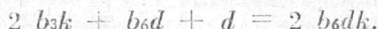
Pri ďalšom primiešavaní  $d$  prechádza  $b$  z  $b_3k$  čiastočne na  $d$ :



Pretože však uvoľnené  $k$  nemôže jestvovať vedľa  $b_6d$ , reaguje s ním okamžite za vzniku  $b_6dk$ :



Celkove sa teda tvorí potrojná slúčenina, ako sa ukazuje spočítaním oboch predehádzajúcich rovníc:

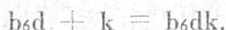


Tak vznikajú smesi v oblasti III. Ich zloženie sa mení pridávaním  $d$  tak dlho, až sa pri zlome  $B$  všetko  $b_6d$  vyčerpá.

Ďalej prebieha opäť primárna reakcia



Z polovičného množstva  $k$  sa vytvorí potrojná slúčenina:



Zvyšné  $k$  vytvorí s  $b_6dk$  rovnováhu:



Celkovú zmenu pri prechode cez oblasti II ukazuje teda rovnica, ktorú dostaneme, keď dve predposledné rovnice znásobíme dvoma a spočítame s poslednou:



Pôvodná smes  $b_6dk$  a  $b_3k$  zo zlomu  $B$  sa premení pri zlome  $C$  na smes  $b_6dk$  a  $dk$ .

Ďalej primiešaný  $d$  prechádza konečne v oblasti IV do rovnováhy štyroch látok:



Autor ďakuje p. Dr. E. Krasnecovi za podnet k práci a za jej umožnenie venovaním chemikálii.

#### S ú h r n.

Osmometrickou metódou za použitia trstinovej blany bola zistená mezohydrická tautoméria aloxánu. Jedna molekula vody v tejto látke ako i v dimetylaloxáne nie je kryštalová, ale chemicky viazaná. Dve molekuly dimetylaloxánu tvoria s dvoma HCl anomálnu soľ, ktorá sa rozkladá nadbytkom butanolu.

Ústav fyzikálnej chémie  
Slovenskej vysokej školy technickej  
v Bratislave.

## S u m m a r y.

### *A osmometric study of alloxane and dimethylloxane.*

By the osmometric method using a rush membrane the mesohydric tautomerism of alloxane have been ascertained. One molecule of water in this compound as well in the dimethylalloxane is not crystalline but chemically bounded. Two molecules of dimethylalloxane forms with two HCl an anomalous salt which is decomposed by the excess of butanol.

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

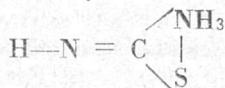
#### Literatúra:

1. B. Stehlik a A. Tkáč, Chem. zvesti 3, 33 (1949).
2. B. Stehlik a A. Tkáč, ibid. 3, 164 (1949).
3. B. Stehlik, ibid. 2, 261 (1948).
4. B. Stehlik, ibid. 1, 252 (1947).

## Osmometrická štúdia tiomočoviny

ALEXANDER TKÁČ

*H. Lecher*<sup>1)</sup> a jeho spolupracovníci vo svojich prácach o konštitúcii tiomočoviny poprelí názor *E. A. Wernera*<sup>2)</sup>, ktorý formuloval tiomočovinu štruktúrnym vzorcom:



Spomínaní autori predpokladajú, že tiomočovina reaguje vo vodných roztokoch podľa niektorého z týchto vzorcov:

