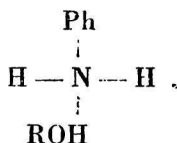


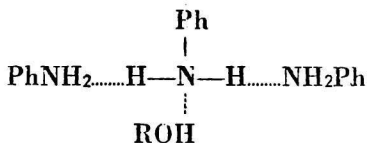
Osmometrická štúdia anilínu.

BLAHOŠLAV STEHLÍK

V infračervenom absorpčnom spektre kvapalného anilínu pozoroval W. G o r d y¹⁾, že čiara, ktorá je charakteristická pre amínovú skupinu, je posunutá z normálnej polohy asi štyri razy menej ako čiara hydroxylovej skupiny vo spektre alkoholu. To svedčí o veľmi slabých vodíkových mostíkoch, ktoré spôsobujú iba malú asociáciu kvapalného anilínu. Slabú heterogennú asociáciu anilínu s alkoholom pokladá spomenutý autor za dosť složitú: Hydroxylový vodík alkoholu tvorí mostík k dusíku anilínu podľa schémy

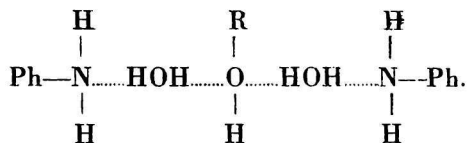


kde Ph značí fenyl. Touto väzbou sa zmenší záporná polarita dusíka a vzrastie kladná polarita amínových vodíkov, ktoré potom adujú ďalšie anilíny:



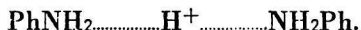
Nakoľko sa pri doterajších osmometrických výskumoch nepozorovalo, že by hydroxylový vodík jednomocného alkoholu tvoril mostík k inej molekule, merala sa rýchlosť osmózy trstinovou blanou do zriedených smesí anilínu s metanolom alebo butanolom. Pre anilín našlo sa trstinové číslo $x = \frac{1}{2}$. V molekulovej slúčenine indikovanej trstinovou blanou pripadá na 1 anilín $\frac{1}{2}$ alkoholu čiže 2 anilíny na 1 alkohol. K tomu istému výsledku viedlo i meranie zriedených smesí anilínu s dietyléterom alebo acetónom. Keďže sa alkoholy chovajú tak ako éter a acetón, neadujú sa k anilínu hydroxylovým vodíkom, ako uvádza W. Gordy, ale hydroxylovým kyslíkom. Pretože však výskumy a názory spomenutého autora nechceme popierať, budeme hľadať príčinu odchylného

výsledku v tom, že v zriedených roztokoch sú iné podmienky ako v bezvodých smesiach. Vodíkový mostik tvorený amínovými vodíkmi ku kyslíku inej molekuly je málo pravdepodobný, ako to zdôraznil L. Huggins²). Potvrdzujú to aj osmometrické pokusy M. Liška³), ktorý našiel, že pyridín má pre alkoholy i pre acetón to isté trstinové číslo ako anilín, totiž $x = \frac{1}{2}$. Pyridín nemá vodíky, ktoré by mohli tvoriť mostik ku kyslíku alkoholu alebo acetónu, pretože vodíky na benzénovom jadre neprichádzajú do úvahy. Zostáva iba tá možnosť, že vo vodnom roztoku sa pyridín a podobne potom i anilín spojuje s alkoholom prostredníctvom rozpúšťadla podľa schémy

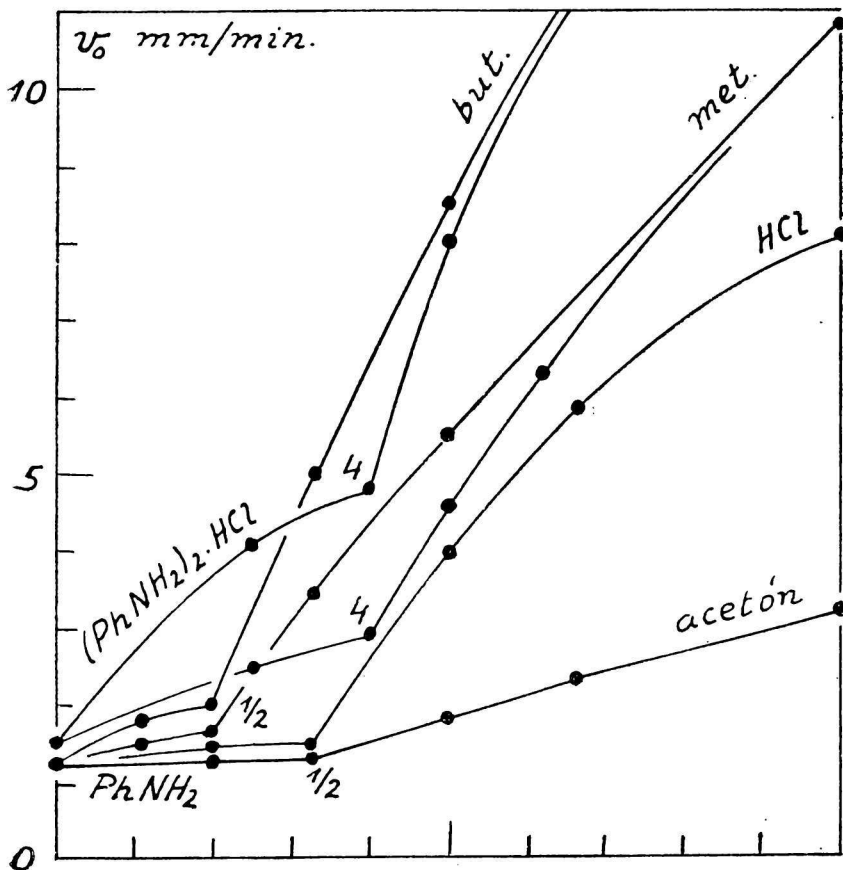
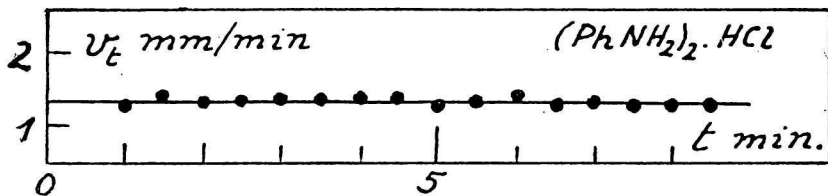


Spojenie dvoch molekúl molekuloú vody býva podľa E. N. Lasseret⁴) síce zriedkavé, môže však nastať vtedy, keď sa na ňom zúčastňuje dusík. Tým vlastne predpokladáme hydratáciu anilínu. To možno pripustiť ako analógiu s hydrataciou metylamínu, ktorú konduktometricky zistili T. S. Moore a T. F. Winmill⁵) a neskoršie analýzou Ramanovho spektra potvrdil J. T. Edsall⁶).

Pri ďalších pokusoch skúmaly sa zriedené smesi anilínu s kyselinou chlorovodíkovou, aby sa zistilo, či trstinová blana bude indikovať okrem normálnej soli $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ i anomálnu amónnu soľ $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HCl}$, ktorú v kryštalickom stave izoloval H. Mandl⁷) ochladzovaním horúceho roztoku anilínhydrochloridu v anilíne. Našlo sa jediné trstinové číslo anilínu pre HCl s hodnotou $x = \frac{1}{2}$. Trstinová blana indikuje iba anomálnu amonnú soľ, v ktorej je vodíkový ión koordinovaný dvoma anilínami:



Rýchlostná krivka, ktorá ukazuje závislosť rýchlosti osmózy v_t na čase t , nemá pri pokuse s anomálnou soľou počiatkové anomálie (obr. 1): Extrapolovaná počiatková rýchlosť osmózy v_0 sa shoduje so skutočnou rýchlosťou. Porovnanie s podobným zjavom pri vzniku salmiakku vo smesiach kyseliny soľnej so čpavkom⁸) vedie k úsudku, že anomálna soľ jestvuje v roztoku. Tento úsudok však treba vysloviť zatiaľ s určitou zdržanlivosťou, nakoľko sa opiera o jedinú skúsenosť, hoci aj H. H. Hoggson a E. Marsden⁹) usudzujú na jestvovanie anomálnej soli anilínu vo vodnom roztoku z chovania sa jódu pri katalytickej fenylácii anilínu a N. V. Sidgwick, P. Pickford a B. H. Wilson¹⁰) z vyššej rozpustnosti anilínu za prítomnosti anilínhydrochloridu.



Anomálna amonná soľ anilínu sa prezradzuje osmometricky ešte ďalším spôsobom: Roztok anilínu sa smiešal so zriedenou kyselinou chlorovodíkovou v molekulárnom pomere 2 : 1 a k tejto smesi sa pridal buď metanol buď butanol. V oboch prípadoch sa zistilo to isté trstinové číslo anomálnej soli, a to $x = 4$. Keďže obidve čísla sú rovnaké, nejde o koordináciu väčšieho počtu alkoholov k 1 vodíku, ale o adíciu 4 alkoholov po jednom k 4 aminovým vodíkom. V smysle už uvedeného názoru, ktorý použil

W. Gordy pri výklade složitej asociácie kvapalného anilínu, dá sa očakávať, že polarita amínových vodíkov sa zvýši väzbou dusíka k vodíkovému iónu. Vodíkový ión stratil pritom schopnosť adovať alkoholy, pretože je obkolesený anilínmi.

Na anilíne zistený poznatok o zvýšení polarity amínových vodíkov vznikom anomálnej amonnej soli sa dá výhodne použiť na riešenie štruktúrálnych problémov, ako ďalej uvidíme.

Pokusná časť.

Výsledky pokusov sú nakreslené na ohr. 2, kde vidíme závislosť extrapolovanej počiatocnej rýchlosti osmózy v_0 na objemovom pomere smiešaných roztokov, a usporiadané do tabuľky, kde sa uvádzajú koncentrácie použitých roztokov, ich objemové pomery v emesí, ktorá odpovedá zlomu krivky v diagrame, a trstinové čísla x . Roztok $m/9$ — $C_6H_5NH_2 \cdot 2HCl$ bol pripravený smiešaním 2 dielov $m/3$ — $C_6H_5NH_2$ a 1 dielu $m/3$ — HCl .

<i>A</i>	<i>B</i>	<i>A : B</i>	<i>x</i>
$2m/3$ — metanol	$m/3$ — $C_6H_5NH_2$	1 : 4	$1/2$
$2m/3$ — butanol	„	1 : 4	$1/2$
$m/3$ — éter	„	1 : 2	$1/2$
$m/3$ — acetón	„	1 : 2	$1/2$
$m/3$ — HCl	„	1 : 2	$1/2$
$2m/3$ — metanol	$m/9$ — $(C_6H_5NH_2)_2 \cdot HCl$	2 : 3	4
$2m/3$ — butanol	„	2 : 3	4

Súhrn.

Trstinová blana indikuje molekulové slúčeniny 2 molekúl anilínu s 1 molekulou metanolu, butanolu, dietyléteru alebo acetónu. Dusík anilínu sa spojuje s kyslíkom druhej látky prostredníctvom vody. Vo smesiach anilínu s kyselinou chlorovodíkovou zistila sa anomálna amonná soľ $(C_6H_5NH_2)_2 \cdot HCl$. Jej trstinové číslo $x = 4$ svedčí, že koordinácii anilínov k vodíkovému iónu sa polarita amínových vodíkov zvýši a že vodíkový ión stráca súčasne schopnosť adovať alkoholy.

Ústav fyzikálnej chémie
Slovenskej vysokej školy technickej
v Bratislave.

S u m m a r y.

A osmometric study of aniline.

Molecular compounds of 2 molecules of aniline with 1 molecule of methanol, butanol, diethylether or acetone respectively are indicated by the osmotic method using a rush membrane. The nitrogen atom of aniline is connected with the oxygen atom of the other substance by means of a water molecule. In mixtures of aniline with hydrochloric acid the anomalous ammonium salt $(C_6H_5NH_2)_2.HCl$ have been ascertained. The rush number of this compound for alcohols $x = 4$ is a sign that the polarity of amine hydrogens is increased and that the alcohols are no longer coordinateable to the hydrogen ion owing to the coordination of the anilines.

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

L i t e r a t ú r a :

1. W. Gordy, J. Chem. Phys. 7, 167 (1939).
2. L. Huggins, J. Org. Chem. 1, 407 (1936).
3. M. Liška dosiaľ nepublikované.
4. E. N. Lassetre, Chem. Rev. 20, 259 (1937).
5. T. S. Moore, T. F. Winmill, J. Amer. Chem. Soc. 91, 1373 (1907).
6. J. T. Edsall, J. Chem. Phys. 5, 225 (1937).
7. H. Mandal, J. Chem. Soc. 120, 106 (1921).
8. B. Stehlik, Chem. zvesti 2, 261 (1947).
9. H. B. Hogson, E. Mar-den, J. Phys. Chem. 31, 547 (1927).
10. N. V. Sidgwick, P. Pickford, B. H. Wildson, J. Chem. Soc. 99, 1122 (1911).

R E F E R Á T Y

Použitie hydridu lítnohlinitého v organickej chémii.

MICHAL GRODOVSKÝ

Po Raney-nikle prichádza ďalšie veľmi reaktívne redukčné činidlo — hydrid lítnohlinitý. Prví ho pripravili *Finholt, Bond a Schlesinger*⁽¹⁾, ktorí ho s úspechom použili na prípravu hydridov cínu, kremíka a zinku, a to i alkylovaných⁽²⁾.

Spomínaní autori zistili, že hydrid lítnohlinitý je aj výborné redukčné činidlo na organické oxoslúčeniny. Systematicky však začal jeho použitie študovať *Nystrom* a jeho spolupracovníci⁽³⁾, ktorí vypracovali aj redukčnú techniku.

Lítiumaluminiumhydrid, čiže hydrid lítnohlinitý, redukuje aldehydy a ketony, karboxylovú funkciu voľnú i vo forme derivátov na alkoholický stupeň, alifatické nitroslúčeniny a nitrily na primárne amíny, aromatické nitroslúčeniny na azolátky. Dvojnú väzbu, najmä alifatickú redukuje len po dlhšom zahrievaní na vyššiu teplotu.