

Лаврентий Иванов

Лабораторный практикум  
по химии красителей восприятия

Розовый

Планета Земля  
2020

## Оглавление

<b>Часть I. Пиперональ.....</b>	<b>6</b>
<b>1. Пиперональ из черного перца.....</b>	<b>6</b>
<b>1.1 Выделение пиперина .....</b>	<b>6</b>
1.1.2 Методы экстракции .....	8
1.1.3 Выбор и подготовка сырья .....	10
1.1.4 Свойства сырья применительно к процессу экстракции .....	10
1.1.5 Очистка сырого пиперина .....	11
1.1.6 Экспериментальная часть .....	11
Эксперимент 1. Выделение пиперина методом многостадийной экстракции .....	11
<b>1.2 Гидролиз пиперина .....</b>	<b>13</b>
1.2.1 Экспериментальная часть .....	14
Эксперимент 1. Пиперинат натрия .....	14
Эксперимент 2. Пиперинат калия .....	15
Эксперимент 3. Выделение пиперидина в виде гидрохлорида .....	15
Эксперимент 4. Получение пипериновой кислоты .....	15
<b>1.3 Исследование методов окисления пиперинатов. Получение пипероналя .....</b>	<b>16</b>
1.3.1 Окисление оксидом меди (II) .....	16
1.3.2 Окисление бихроматом калия .....	17
1.3.3 Окисление пероксидом водорода и ортоиодной кислотой .....	17
1.3.4 Окисление пиперина перманганатом тетрабутиламмония в хлористом метиле .....	18
1.3.5 Окисление пипериновой кислоты перманганатом калия на окиси алюминия в хлористом метиле .....	18
1.3.6 Окисление пиперината калия или натрия перманганатом калия в водной среде .....	19
1.3.7 Экспериментальная часть .....	21
Эксперимент 1. Окисление пиперината калия оксидом меди (II) (выход 0%) .....	21
Эксперимент 2. Окисление пипериновой кислоты бихроматом калия в кислой среде (выход 0%) .....	22
Эксперимент 3. Окисление пиперината калия бихроматом калия в слабощелочной среде (выход 0%) .....	23
Эксперимент 4. Окисление пиперина бихроматом калия в уксусной кислоте (выход 0%) .....	23
Эксперимент 5. Окисление пероксидом водорода и ортоиодной кислотой (выход 0%) .....	23
Эксперимент 6. Окисление пиперина перманганатом тетрабутиламмония в хлористом метиле .....	25
Эксперимент 7. Окисление пипериновой кислоты перманганатом калия на окиси алюминия в хлористом метиле (выход 56%) .....	25
Эксперимент 8. Очистка плохо кристаллизующегося пипероналя с помощью перевода в бисульфитное производное .....	26
Эксперимент 9. Исследование оригинальной методики окисления пиперината калия перманганатом калия в водной среде (выход 53%) .....	26
Эксперимент 10. Окисление пиперината калия перманганатом калия в водной среде в присутствии хлористого метилена (выход 53%) .....	27
Эксперимент 11. Окисление пиперината калия перманганатом калия в водной среде. Экстракция МХ (выход 59%) .....	27
Эксперимент 12. Окисление пиперината калия перманганатом калия в водной среде. Экстракция ЭА (выход 60%) .....	28
Эксперимент 13. Окисление пиперината натрия перманганатом калия в водной среде (выход 56%) .....	28
<b>2. Пиперональ из пирокатехина.....</b>	<b>29</b>
<b>2.1 Получение 3,4-метилendioксибензола (бензодиоксола) .....</b>	<b>29</b>
2.1.2 Экспериментальная часть .....	30
Эксперимент 1. Подход к получению бензодиоксола в условиях межфазного катализа (выход 0%) .....	30
Эксперимент 2. Получение бензодиоксола в среде ДМСО (выход 69%) .....	30
<b>2.2 Формилирование бензодиоксола .....</b>	<b>31</b>
2.2.1 Прямое формилирование нитрозофенолом и формальдегидом .....	31
2.2.2 Формилирование N-метилформанилидом .....	31
2.2.3 Получение пипероналя через хлорметильное производное бензодиоксола .....	32
2.2.4 Экспериментальная часть .....	33
Эксперимент 1. Формилирование бензодиоксола нитрозофенолом и формальдегидом (выход 0%) .....	33
Эксперимент 2. Формилирование бензодиоксола N-метилформанилидом и тионилхлоридом (выход 6%) .....	34

Эксперимент 3. Формилирование бензодиоксила N-метилформанидом и хлорокисью фосфора (выход 6%) .....	35
Эксперимент 4. Получение 3,4-метилendioксибензилхлорида.....	35
Эксперимент 5. Реакция хлорметильного производного с 2-нитропропаном (выход пипероналя 34%).....	36
Эксперимент 6. Гидролиз аддукта хлорметильного производного с уротропином (выход пипероналя 58%) ...	37
<b>3. Литература.....</b>	<b>38</b>
<b>Часть II. Фенетиламиновый сине-желтый.....</b>	<b>40</b>
<b>1. Конденсация пипероналя с нитроэтаном. Получение 1-(3,4-метилendioксифенил)-2-нитропропена... 40</b>	
1.1 Попытка получения нитропропена, используя в качестве основания NaOH .....	40
1.2 Использование циклогексиламина .....	41
1.3 Использование пиперидина .....	41
1.4 Использование метиламина .....	41
1.5 Очистка нитропропена перекристаллизацией из этанола .....	43
1.6 Получение нитропропена из плохо очищенного альдегида.....	43
1.7 Экспериментальная часть .....	44
Эксперимент 1. Попытка получения нитропропена в метаноле используя в качестве основания водный NaOH (выход 0%) .....	44
Эксперимент 2. Использование в качестве основания ЦГА в среде уксусной кислоты (выход 43%) .....	44
Эксперимент 3. Использование в качестве основания ЦГА без растворителя при отстаивании при комнатной температуре (выход 72%) .....	45
Эксперимент 4. Использование в качестве основания ацетата пиперидина без растворителя при отстаивании при комнатной температуре (выход 29%) .....	45
Эксперимент 5. Типовая методика исследования конденсации .....	45
Эксперимент 6. Использование в качестве основания ацетата метиламина (выход 72%) .....	46
Эксперимент 7. Очистка нитропропена перекристаллизацией из этанола .....	46
Эксперимент 8. Получение нитропропена из плохо очищенного альдегида.....	47
<b>2. Восстановление 1-(3,4-метилendioксифенил)-2-нитропропена. Получение 1-(3,4-метилendioксифенил)пропан-2-амин..... 47</b>	
Эксперимент 1. Восстановление амальгамой алюминия в среде изопропанола и водной уксусной кислоты (выход 64%) .....	50
Эксперимент 2. Восстановление амальгамой алюминия в среде изопропанола и уксусной кислоты (выход 67%) .....	54
Эксперимент 3. Восстановление амальгамой алюминия в среде этанола и уксусной кислоты (выход 49%) .....	55
<b>3. Литература.....</b>	<b>57</b>
<b>Часть III. Фенетиламиновый розовый.....</b>	<b>58</b>
<b>1. Восстановление 1-(3,4-метилendioксифенил)-2-нитропропена. Получение 3,4-метилendioксифенилацетона .....</b>	<b>58</b>
1.1 Восстановление железом в среде уксусной кислоты .....	58
Эксперимент 1. Восстановление с помощью железа, полученного электролизом (выход 93%) .....	60
Эксперимент 2. Восстановление с помощью железа, полученного электролизом. Очистка кетона перегонкой с водяным паром (выход 87%) .....	61
Эксперимент 3. Восстановление с помощью химически восстановленного железа в 70%-й уксусной кислоте. Очистка кетона перегонкой с водяным паром (выход около 90%) .....	62
Эксперимент 4. Потери кетона при очистке перегонкой с водяным паром .....	63
1.2 Восстановление хлоридом олова (II).....	63
Эксперимент 1. Оксим 3,4-метилendioксифенилацетона .....	65
Эксперимент 2. Гидролиз оксима 3,4-метилendioксифенилацетона.....	65
Эксперимент 3. Получение 3,4-метилendioксифенилацетона восстановлением 1-(3,4-метилendioксифенил)-2-нитропропена хлоридом олова без выделения промежуточного оксима.....	65
<b>2. Восстановительное аминирование 3,4-метилendioксифенилацетона. Получение 1-(3,4-метилendioксифенил)-N-метилпропан-2-амин .....</b>	<b>66</b>
Эксперимент 1. Восстановительное аминирование амальгамой алюминия в среде водного изопропанола (выход 70%) .....	68

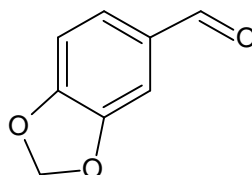
Эксперимент 2. Восстановительное аминирование амальгамой алюминия в среде водного этанола (выход 74%) .....	69
Эксперимент 3. Восстановительное аминирование амальгамой алюминия в среде водного изопропанола, экстракция изопропанолом (выход 66%) .....	70
Эксперимент 4. Восстановительное аминирование амальгамой алюминия в среде водного изопропанола, применение этилацетата вместо хлористого метилена (выход 21%) .....	71
Эксперимент 5. Восстановительное аминирование амальгамой алюминия в среде водного изопропанола. Изменение порядка добавления реагентов (выход 60%) .....	72
<b>3. Литература.....</b>	<b>73</b>
<b>Часть IV. Реагенты и растворители .....</b>	<b>74</b>
<b>1. Растворители .....</b>	<b>74</b>
1.1 Метанол .....	74
1.2 Этанол.....	74
1.3 Изопропанол .....	75
1.4 Ацетон .....	76
1.5 Этилацетат .....	77
1.6 Диэтиловый эфир .....	78
1.7 Хлористый метилен .....	78
1.8 Дихлорэтан.....	80
1.9 Хлороформ.....	80
<b>2. Органические полупродукты .....</b>	<b>80</b>
2.1 Метиламин.....	80
2.1.1 Получение гидрохлорида метиламина из формальдегида и хлорида аммония .....	81
2.1.2 Получение гидрохлорида метиламина из уротропина и соляной кислоты .....	82
2.1.3 Метиламин и этиламин восстановлением соответствующих нитроалканов амальгамой алюминия .....	85
2.2 Нитроэтан .....	85
2.2.1 Экспериментальная часть .....	88
Эксперимент 1. Гидросульфат натрия из электролита для автомобильных аккумуляторов и пищевой соды....	88
Эксперимент 2. Этилсульфат натрия .....	88
Эксперимент 3. Нитроэтан .....	91
Эксперимент 4. Получение мела из гипса .....	93
Эксперимент 5. Получение карбоната натрия (стиральной соды) из гидрокарбоната натрия (пищевой соды). 93	
2.3 Уксусная кислота и ее соли .....	94
2.3.1 Получение 99%-й уксусной кислоты.....	94
2.3.2 Получение ацетата натрия .....	95
2.3.3 Ацетат калия из сульфата калия .....	95
Эксперимент 1. Ацетат кальция .....	96
Эксперимент 2. Ацетат калия .....	96
<b>3. Неорганические полупродукты.....</b>	<b>97</b>
<b>3.1 Получение нитритов калия и натрия .....</b>	<b>97</b>
3.1.1 Пиротехнический метод восстановления нитратов.....	97
Эксперимент 1. Сжигание калиевой селитры с крахмалом .....	98
Эксперимент 2. Сжигание калиевой селитры с сахаром .....	99
3.1.2 Восстановление нитратов в расплаве .....	99
Эксперимент 1. Получение нитрита калия восстановлением нитрата калия свинцом при нагреве на газовой плите (выход 61%) .....	102
Эксперимент 2. Получение нитрита калия восстановлением нитрата калия свинцом при нагреве на электрической плите (выход 61%) .....	104
Эксперимент 3. Восстановление нитрата натрия серой (выход 33%).....	105
Эксперимент 4. Восстановление нитрата натрия метабисульфитом (выход 20%) .....	106
Эксперимент 5. Восстановление нитрата калия крахмалом (выход 33%) .....	106
3.1.3 Поглощение окислов азота водной щелочью .....	106
Эксперимент 1. Оксид азота из меди, нитрата натрия и серной кислоты .....	107
Эксперимент 2. Оксид азота из сахара, нитрата калия и серной кислоты .....	108
3.1.4 Восстановление нитратов в водном растворе .....	108
3.1.4.1 Цинк.....	110

Эксперимент 1. Цинковая пыль-серебро (выход 41% по цинку) .....	118
Эксперимент 2. Цинковая пыль-серебро (выход 95% по нитрату) .....	119
Эксперимент 3. Химически восстановленный цинк-серебро (выход 81% по цинку) .....	119
Эксперимент 4. Химически восстановленный цинк-медь (выход 51% по цинку) .....	120
Эксперимент 5. Получение электрохимического цинка .....	121
Эксперимент 6. Очистка нитрита после экспериментов с пористым цинком .....	122
3.1.4.2 Свинец .....	123
Эксперимент 1. Получения губчатого свинца из ацетата свинца (II) .....	128
Эксперимент 2. Получения нитрита калия из калиевой селитры и химически восстановленного губчатого свинца .....	128
Эксперимент 3. Получения нитрита калия из калиевой селитры и губчатого свинца из кислотного аккумулятора .....	129
3.1.4.3 Железо и алюминий .....	129
Эксперимент 1. Восстановление калиевой селитры амальгмированным алюминием .....	131
<b>3.2 Получение пористого цинка .....</b>	<b>131</b>
3.2.1 Получение раствора сульфата цинка .....	131
Эксперимент 1. Раствор сульфата цинка из цинкового стаканчика от угольно-цинковой батарейки .....	131
3.2.2 Восстановление цинка .....	133
Эксперимент 1. Пористый цинк из раствора сульфата цинка .....	134
3.2.3 Получение кристаллического сульфата цинка .....	136
<b>3.3 Кислоты .....</b>	<b>137</b>
3.3.1 Получение 22% соляной кислоты из электролита для автомобильных аккумуляторов .....	137
3.3.2 Получение концентрированной соляной кислоты .....	138
Эксперимент 1. Концентрированная соляная кислота из гидросульфата натрия и поваренной соли .....	138
Эксперимент 2. Концентрированная соляная кислота из 80%-й серной кислоты и поваренной соли .....	139
3.3.3 Получение 80%-й серной кислоты .....	139
3.3.4 Получение 50%-й азотной кислоты .....	140
<b>3.4 Нитраты щелочных металлов .....</b>	<b>141</b>
3.4.1 Получение калиевой селитры осаждением из раствора .....	141
Эксперимент 1. Нитрат калия из аммиачной селитры и поташа .....	142
3.4.2 Нитраты щелочных металлов обменной реакцией кальциевой селитры с карбонатами и сульфатами .....	142
Эксперимент 1. Нитрат натрия из кальциевой селитры и пищевой соды .....	143
3.4.3 Нитраты щелочных металлов из аммиачной селитры .....	143
Эксперимент 1. Нитрат натрия из аммиачной селитры и пищевой соды .....	144
Эксперимент 2. Нитрат калия из аммиачной селитры и поташа .....	144
<b>3.5 Нитраты двухвалентных металлов .....</b>	<b>144</b>
3.5.1 Получение нитрата ртути (II) .....	144
3.5.2 Выделение нитрата бария из бенгальских огней .....	145
3.5.3 Нитрат свинца .....	146
<b>3.6 Хорошо растворимые соли калия .....</b>	<b>146</b>
3.6.1 Карбонат калия из ацетата калия .....	147
3.6.2 Хлорид калия из сульфата калия .....	148
3.6.3 Хлорид калия из карбоната калия .....	148
3.6.4 Иодид калия из йодной настойки .....	148
<b>3.7 Бихромат калия .....</b>	<b>149</b>
3.7.1 Оксид хрома (III) из пасты ГОИ .....	149
3.7.2 Получение бихромата калия .....	149
<b>3.8 Хлорат калия (бертолетова соль) .....</b>	<b>151</b>
3.8.1 Получение хлората калия электролизом .....	151
3.8.1.1 Конструкция электролизера .....	151
3.8.1.2 Хлорат калия электролизом хлорида натрия .....	155
3.8.1.3 Хлорат калия электролизом хлорида калия .....	155
3.8.1.4 Замечания, касающиеся эффективности предложенных методов .....	156
3.8.2 Получение хлората калия из гипохлорита натрия .....	156
3.8.2.1 Получение хлората калия из отбеливателя "Белизна" .....	157
3.8.2.2 Получение хлората калия из отбеливателя "АСЕ" .....	157
<b>3.9 Перманганат калия .....</b>	<b>158</b>
3.9.1 Электролит для цинк-угольных батареек как источник соединений марганца .....	163

3.9.2 Получение солей двухвалентного марганца из диоксида марганца .....	163
3.9.3 Получение оксидов 3- и 4-валентного марганца из сульфата марганца (II) .....	164
3.9.4 Экспериментальная часть .....	166
Эксперимент 1. Выделение перманганата калия из антисептика, содержащего 40% $\text{KMnO}_4$ .....	166
Эксперимент 2. Подготовка электролитной массы от батареек .....	167
Эксперимент 3. Получение $\text{MnO}_2$ . Перекись водорода - гипохлорит натрия .....	167
Эксперимент 4. Получение $\text{MnO}_2$ . Сахароза-персульфат аммония .....	168
Эксперимент 5. Получение перманганата калия. Расплав $\text{KClO}_3:\text{KOH}$ .....	170
Эксперимент 6. Получение перманганата калия. Расплав $\text{KClO}_3:\text{NaOH}$ .....	171
Эксперимент 7. Получение перманганата калия. Расплав $\text{KNO}_3:\text{KOH}$ .....	172
Эксперимент 8. Получение перманганата калия. Расплав $\text{KNO}_3:\text{NaOH}$ .....	172
Эксперимент 8. Регенерация $\text{MnO}_2$ .....	173
Эксперимент 9. Выделение кристаллического сульфата марганца (II) .....	173
<b>3.10 Железо.....</b>	<b>174</b>
3.10.1 Получение электрохимически восстановленного железа .....	174
3.10.2 Получение химически восстановленного железа.....	175
<b>3.11 Дополнительные реактивы.....</b>	<b>176</b>
3.11.1 Хлорид олова (II) .....	176
3.11.2 Хлорид кальция.....	177
3.11.3 Сульфат магния .....	177
3.11.4 Сульфат натрия.....	177
3.11.5 Сульфат кальция.....	177
3.11.6 Сера .....	178
3.11.7 Ацетат свинца .....	178
Эксперимент 1. Получения ацетата свинца из оксида свинца (II).....	179
<b>4. Аналитические исследования .....</b>	<b>181</b>
<b>4.1 Газометрический анализ содержания нитрита.....</b>	<b>182</b>
<b>4.2 Титрование перекиси водорода перманганатом .....</b>	<b>183</b>
<b>4.3 Йодометрическое титрование .....</b>	<b>183</b>
4.3.1 Установка титра аскорбиновой кислоты .....	184
4.3.2 Титрование перманганата калия .....	184
4.3.3 Титрование бихромата калия .....	185
4.3.4 Титрование гипохлоритов.....	185
4.3.5 Титрование диоксида марганца .....	185
4.3.6 Титрование хлоратов .....	186
4.3.7 Титрование нитритов.....	186
<b>5. Литература.....</b>	<b>187</b>
<b>Приложения.....</b>	<b>189</b>
Приложение 1. Пример оценки затрат на синтез .....	189
Приложение 2. Краткий анализ товаров бытовой химии, которые могут быть задействованы в практикуме.....	191
<b>Указатель на синтезы .....</b>	<b>193</b>

## Часть I. Пиперональ

Пиперональ или гелиотропин – приятно пахнущее (с нотами ванили и горького миндаля) кристаллическое вещество с температурой плавления, согласно каталогу "Sigma-Aldrich", в диапазоне 35-39°C. Химически – это 3,4-метилендиоксибензальдегид:

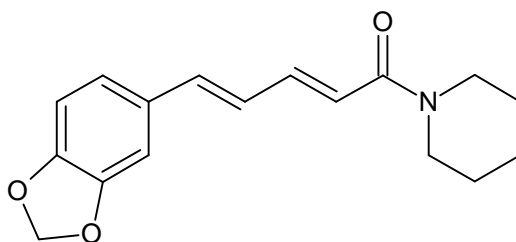


В рамках данного практикума пиперональ – предшественник для синтеза ряда интересных соединений.

### 1. Пиперональ из черного перца

В этой главе исследовались методы позволяющие получить пиперональ, используя в качестве исходного продукта черный перец горошком. Забегая вперед, можно охарактеризовать этот метод как вполне приемлемый. Метод позволяет в достаточных для бытовых условий пределах варьировать исходные вещества. В качестве примера: для получения примерно 5 г пипероналя можно использовать 400 г черного перца горошком, 2.3 л этилового спирта, 21 г NaOH, 26 г марганцовки, 250 мл этилацетата или хлористого метилена, 20 г сульфата магния и 350 г поваренной соли. Требуемые количества растворителей, их тип, да и сами методики вполне могут быть подвергнуты дальнейшей оптимизации.

#### 1.1 Выделение пиперина



Пиперин – основной алкалоид черного перца. Собственно, он ответственен за остроту черного перца. Содержание пиперина в плодах черного перца варьируется в некоторых пределах в зависимости от литературных источников. Согласно, например, [1, стр.109], содержание пиперина находится в диапазоне 1.7-7.4%. Кроме пиперина в состав плодов черного перца входят: вода (8.7-14.1%), азотистые основания (1.55-2.6%), летучие эфирные масла (0.3-4.2%), нелетучие смолы (3.9-11.5%), крахмал (28-49%), растительные волокна (8.7-18%), зольный остаток (3.6-5.7%) [1, стр.109].

Для выделения пиперина используется экстракция органическими растворителями. Согласно литературным источникам в качестве растворителей могут использоваться: метанол [2], этанол [6], [8, 13], изопропанол [2, 7], ацетон [3], хлористый метилен [5, 6], хлороформ [2], уксусная кислота [4], смесь водного этанола с уксусной кислотой [9]. Очевидно, можно использовать и другие растворители, вопрос только в целесообразности.

## ЧАСТЬ I. ПИПЕРОНАЛЬ

Для выбора растворителя неплохо иметь представления о количественных характеристиках растворимости пиперина. Данные по растворимости пиперина в ряде растворителей представлены в Таблице 1:

*Таблица 1*

растворитель	9.5°C	15°C	18°C	20°C	25°C	60°C
вода	–	–	40 мг/1л [10, стр.345]	–	–	–
метанол	4.21 wt.%* [11, стр.1574]	–	–	–	–	–
этанол	2.82 wt.% [11, стр.1574]	–	–	6.24 wt.% [11, стр.1245]	6.24 wt.% [11, стр.1575]	18.50 wt.% [11, стр.1575], 23 г/100мл [12]
1-пропанол	2.86 wt.% [11, стр.1574]	–	–	–	–	–
этиловый эфир	–	–	–	–	2.72 wt.% [11, стр.1575]	–
хлороформ	–	–	–	–	37.03 wt.% [11, стр.1575]	–
трихлорэтилен	–	8.95 wt.% [11, стр.1164]	–	–	–	–

\* wt.% – массовая доля в процентах

Также приведу собственные экспериментальные наблюдения, касающиеся качественных характеристик растворимости пиперина в некоторых растворителях:

*Таблица 2*

Растворитель	Поведение пиперина
ацетон	небольшое количество пиперина постепенно растворяется в избытке ацетона при комнатной температуре, кристаллизуется при добавлении воды
петролейный эфир (ПЭ)	при температуре кипения не растворяется или мало растворяется
ТГФ	хорошо растворяется при комнатной температуре, раствор допускает разбавление водой до 1:1 или даже больше, не кристаллизуется при добавлении воды
ацетон:ПЭ = 7:3 (v:v)	хорошо растворяется при нагреве, при охлаждении кристаллизуется
вода	при температуре кипения не растворяется или мало растворяется, после охлаждения вода немного мутная
уксусная кислота	хорошо растворяется при комнатной температуре, раствор допускает разбавление водой до 1:1 (возможно, даже больше чем 2:1), при сильном разбавлении водой раствор становится мутным, но по крайней мере сразу не кристаллизуется

Для целей данного практикума необходимы как минимум граммовые количества пиперина. Исходя из содержания пиперина в сырье, при экстракции потребуется относительно большое количество растворителя. Можно прилично снизить количество растворителя, используя большие – с загрузкой несколько сотен грамм сырья – экстракторы Сокслета, но этот вариант в силу технологических ограничений мы рассматривать не будем. Из соображений доступности можно остановиться на следующих типах растворителей: метанол, этанол, изопропанол, ацетон и уксусная кислота. В [2] на основании сравнительного анализа рекомендуют для экстракции использовать метанол. Метанол – растворитель относительно легкодоступный и относительно недорогой (см. *главу 1.1 части IV*), однако он ядовит. Работая с большими количествами метанола в бытовых условиях при почти неизбежных в той или иной степени нарушениях правил техники безопасности, можно получить отравление парами. Об этом следует помнить. Этанол – наиболее удобный растворитель. Он не ядовит и пахнет вполне привычно. Оптимально купить этанол в виде антисептического 95%-го раствора. В открытой продаже сделать такую покупку малореально в силу некоторых законодательных ограничений. Выход из этой ситуации с помощью своих стандартных методов предлагает ин-

тернет. Если купить спирт не получается, его легко можно добыть из водки. В практикуме приводится одна из возможных методик (см. *главу 1.2 части IV*). Изопропанол – доступный растворитель. Продажный "100%-й" изопропанол может содержать воду, от которой его нужно будет освободить (см. *главу 1.3 части IV*). Ацетон – также доступный растворитель. Технический ацетон, как правило, грязный, но для выделения пиперина, вероятно, его можно использовать без очистки. И, наконец, несколько слов об уксусной кислоте. Для экстракции вполне достаточно использовать 50% уксусную кислоту. Также уксусная кислота весомерно улучшает растворимость пиперина в разбавленных растворах этанола. В [9] приводится формула расчета растворимости пиперина в системе этанол:вода:уксусная кислота при 25°C:

$$s = 0.90 + 4.54 \cdot 10^{-10} \cdot x^{5.675} + 1.8029 \cdot y^{2.12848} + 2.37 \cdot 10^{-10} \cdot x^{5.675} \cdot y^{2.12848}$$

В статье присутствует некоторая путаница с единицами измерения, поэтому возьму на себя смелость в их уточнении:

s – растворимость пиперина в граммах на 1 литр растворителя

x – концентрация водного этанола в объемных процентах, диапазон x = 40...80vv%

y – количество уксусной кислоты в молях на 1 литр растворителя, диапазон y = 0.1 ... 1.5 моль/л

В качестве примера в Таблице 3 представлена оценка по данной формуле растворимости пиперина в 80vv% этаноле:

Таблица 3

Содержание уксусной кислоты, г/л	Растворимость пиперина, г/л
0	30
30	33
60	46
90	70

В экспериментальной части будут рассмотрены примеры экстракции с помощью этанола. Возможно, без коррекции прописи этанол можно заменить метанолом. То же справедливо для изопропанола, однако раствор щелочи для осаждения смол должен быть не водным, а этанольным. При использовании ацетона процедура осаждения смол связана с риском реакции конденсации молекул ацетона под действием щелочи. В этом случае вместо нее можно попробовать непосредственно осадить пиперин из ацетонового раствора после концентрации, например, бензином "Калоша" или водой. Удобная процедура выделения из растворов, содержащих уксусную кислоту, требует отдельных исследований.

Растворитель, используемый для экстракции, можно использовать повторно, проведя его регенерацию. Для регенерации этанола проводится его сушка над  $K_2CO_3$  и перегонка на водяной бане, собирая фракцию 77.5-78°C. Регенерированный этанол содержит заметное количество летучих эфирных масел, что хорошо заметно по запаху. Использовать его для других целей практикума (за исключением разве что мытья посуды) без более тщательной очистки не рекомендуется.

### 1.1.2 Методы экстракции

Для экстракции пиперина был проведен сравнительный анализ нескольких техник. Целью этих работ было получение информации для дальнейшей оптимизации технологических затрат, трудоемкости, количества растворителя и выхода. Техники эти включали в себя: горячую проточную экстракцию, одностадийную экстракцию при кипячении, одностадийную экстракцию при комнатной температуре и многостадийную экстракцию при кипячении.

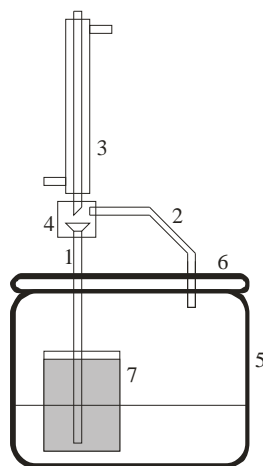
## ЧАСТЬ I. ПИПЕРОНАЛЬ

Самым простым подходом была одностадийная экстракция при комнатной температуре. Тщательно измельченный черный перец в количестве 3 кг засыпался в пластиковую бутылку объемом 5 л и заливался до горлышка бутылки 95% этанолом (около 3 литров). Бутылка закрывалась и оставлялась при периодическом взбалтывании в защищенном от света месте при комнатной температуре на 1 месяц. Далее смесь фильтровалась на ткани, осадок отжимался и тщательно промывался спиртом (суммарным объемом 2 литра) и снова отжимался на ткани. Объединенные фильтраты обрабатывались, как описано далее в примере. Выход неочищенного пиперина составил 53.3 г. Полнота экстракции около 0.33 (т.е. 67% пиперина осталось в исходном сырье).

В одностадийной экстракции при кипячении процедура немного сложнее. Например, 450 г порошка черного перца помещались в колбу, заливались 1.85 л этанола и кипятились с обратным холодильником 4 часа. Смесь фильтровалась, осадок промывался 4 порциями спирта с суммарным объемом 900 мл. Выход неочищенного пиперина составил 12 г. Полнота экстракции около 0.5.

Многостадийная экстракция в техническом плане аналогична одностадийной, но процесс экстракции повторяется несколько раз со свежими порциями растворителя. Для 513 г исходного сырья количество растворителя 2.240 л. Общее время экстракции 8 часов. Выход неочищенного пиперина составил 27.3 г. Полнота экстракции близка к 1.

Для проведения горячей проточной экстракции из подручных средств собирался экстрактор, схематически изображенный на рисунке:



Основу экстрактора составляла плотно закрывающаяся кастрюля-скороварка (5), в крышке (6) которой было проделано два отверстия. Внутри кастрюли помещалась металлическая банка (7). Банка устанавливалась на небольшом расстоянии от дна кастрюли с помощью подпорки, согнутой из толстой проволоки. Через одно из отверстий в крышке почти до дна банки опускалась металлическая трубка (1), обернутая снизу марлей. Банка заполнялась сырьем и сверху закрывалась слоем марли, препятствующей вымыванию сырья из банки. Верхняя часть трубки соединялась с обратным холодильником (3) через переходник с боковым отводом (4). Отверстие бокового отвода соединялось со вторым отверстием в крышке кастрюли через дополнительную металлическую трубку (2).

Экстракция при этом выглядела следующим образом. Спирт, находящийся в кастрюле 5, испарялся. Пары спирта проходили через трубку 2 и через боковой отвод переходника 4 попадали в обратный холодильник 3. Там конденсировались и стекали через трубку 1 в банку 7, наполненную сырьем. Избыток спирта в банке выливался в кастрюлю через край. Поскольку банка находилась в кастрюле, то фактически происходило постоянное омывание сырья горячим спиртом. Начальное заполнение экстрактора спиртом производилось через верх обратного холодильника так, чтобы стекающий спирт не доходил до уровня бокового отвода для трубки 2 (т.е. чтобы весь спирт проходил через банку с сырьем).

Для 445 г исходного сырья использовалось 2 л растворителя. Общее время экстракции 9 часов. Интенсивность кипения – чем выше, тем лучше, но спирт из обратного холодильника не должен попадать в трубку 2. Выход неочищенного пиперина составил 27 г. Полнота экстракции практически 1.

Сравнительные характеристики этих методов представлены в Таблице 4.

Таблица 4

Параметр	одностадийная экстракция при комнатной температуре	одностадийная экстракция при кипячении	многостадийная экстракция при кипячении	горячая проточная экстракция
Количество сырья на 1 г неочищенного пиперина	56.3 г	37.5 г	18.8 г	16.5 г
Количество этанола на 1 г неочищенного пиперина	94 мл	230 мл	82 мл	74 мл
Трудоемкость процесса	низкая	средняя	высокая	низкая
Технологические затраты	низкие	средние	средние	высокие
Полнота экстракции	0.33	0.50	около 1	около 1
Выход неочищенного пиперина по отношению к массе сырья	1.77%	2.67%	5.32%	6.07%

Таким образом, наиболее экономичными с точки зрения расхода растворителя и в тоже время обеспечивающими практически полную экстракцию показали себя методы многостадийной и проточной экстракции. При этом метод многостадийной экстракции является наиболее трудоемким, а метод проточной экстракции требует тщательной технологической подготовки.

### 1.1.3 Выбор и подготовка сырья

В качестве закупочного сырья рекомендуется черный перец только в виде горошка. Покупать молотый перец не рекомендуется. В своих экспериментах я использовал 5 образцов коммерческого "молотого черного перца", из них 2 образца не содержали черного перца вообще. Причем один из этих образцов покупался в виде пакетиков в крупном гипермаркете – в этом образце было сравнительно много фенольной фракции, т.е., по-видимому, это был молотый красный перец с какой-то дополнительной грязью для придания правильного цвета. Таким образом, следует помнить, что покупая "молотый черный перец", вы покупаете буквально неизвестно что (собственно, это справедливо и для огромного числа других продуктов питания).

Черный перец горошком необходимо предварительно измельчить. От степени измельчения зависит скорость и, как следствие, эффективность экстракции. Оптимально использовать для этого ножевую электрическую кофемолку. В стандартную кофемолку хорошо помещается 25 г перца, одна итерация измельчения занимает около 1 минуты. Таким образом, полкилограмма черного перца можно измельчить за 20 минут.

### 1.1.4 Свойства сырья применительно к процессу экстракции

Перечисленные величины помогают корректно оценить размеры лабораторной посуды, требуемой для экстракции.

**Удельный объем сырья:**  $1.86 \text{ см}^3/\text{г}$ .

500 г измельченного в кофемолке сырья занимает объем около  $930 \text{ см}^3$ .

**Начальная впитываемость:** 0.65 мл этанола / 1 г сырья.

Начальная впитываемость определялась следующим образом: измельченное сырье заливалось измеренным количеством этанола, тщательно перемешивалось, после чего этанол сливался. Изменялся объем слитого этанола. Рассчитывалось оставшееся в сырье количество этанола в пересчете на 1 г исходного сырья.

**Начальный удельный объем увлажненного сырья:** 1.5 см<sup>3</sup>/г.

При увлажнении сырье дает усадку. Увлажненное сырье имеет на 20% меньший удельный объем, чем сухое.

**Предельная впитываемость:** 0.92 мл этанола / 1 г сырья.

В процессе экстракции сырье разбухает и начинает удерживать больше растворителя по сравнению с начальной впитываемостью. Эту величину можно использовать для теоретической оценки степени экстракции.

### 1.1.5 Очистка сырого пиперина

Если предполагается использовать пиперин для синтеза пипероналя, то полученный в результате первичной обработки пиперин можно далее не очищать. Если есть возможность, стоит промыть полученный пиперин бензином "Калоша", петролейным эфиром или гексаном. Эта процедура повысит чистоту соединений, получающихся в результате гидролиза пиперина, и соответственно уменьшит расход марганцовки для их окисления.

Для проведения промывки 5 г неочищенного пиперина нагревается до кипения при тщательном перемешивании с 20 мл бензина (осторожно, горючие пары!), бензин декантируется, процедура повторяется еще дважды каждый раз с 10 мл бензина. Оставшийся продукт тщательно высушивается на воздухе при комнатной температуре.

Если по какой-то причине требуется чистый пиперин, то после промывки бензином пиперин можно перекристаллизовать из чистого ацетона. На 12 г неочищенного пиперина берется 50 мл ацетона. Перекристаллизация из смеси ацетон:петролейный эфир = 7:3 (по аналогии с [5, 6]) в моих экспериментах давала менее чистый продукт.

### 1.1.6 Экспериментальная часть

#### Эксперимент 1. Выделение пиперина методом многостадийной экстракции

Установка состоит из круглодонной колбы объемом 2 л, снабженной обратным холодильником, и водяной бани. В колбу загружается 500 г измельченного сырья и 800 мл 95% этанола. Смесь тщательно перемешивается, колба устанавливается на водяную баню, подключается обратный холодильник. Смесь кипятится<sup>1</sup> на водяной бане в течение 2 часов, снова тщательно перемешивается<sup>2</sup> и кипятится еще 2 часа. Снова тщательно перемешивается, жидкая фаза декантируется как можно более полно и фильтруется<sup>3</sup>. Объем фильтрата в среднем составляет 340-360 мл. В колбу с сырьем доливается свежий этанол в количестве сравнимом с количеством декантированного экстракта (т.е. также 340-360 мл). Смесь тщательно перемешивается, после чего кипятится 1 час. Снова перемешивание и фильтрация. Этот цикл повторяется еще 3 раза. Таким образом, общая продолжительность кипячения составляет 8 часов. Количество используемого растворителя около 800 + 4\*350 = 2200 мл. Общий объем объединенных фильтратов около 5\*350 = 1750 мл. В случае качественной декантации дополнительный отжим сырья на ткани практически не повышает выхода (дает дополнительно около 25 мл), поэтому после проведения экстракций сырье из колбы можно смело выбрасывать.

Объединенные фильтрованные экстракты отстаиваются 12 часов и снова фильтруются от выпавшего осадка через бумажный фильтр на воронке Бюхнера<sup>4</sup>.

Полученный фильтрат упаривается на водяной бане в обычном перегонном аппарате с обязательным добавлением кипятильников<sup>5</sup> до объема 280 мл<sup>6</sup> и охлаждается до комнатной температуры. К нему добавляется рас-

твор 13 г КОН или 8 г NaOH в 100 мл этанола<sup>7</sup>. Полученная смесь недолго перемешивается и оставляется на отстаивание на 10 минут. Жидкость декантируется с выпавшей черной смолы. К жидкости при перемешивании добавляется 400 мл воды. Смесь отстаивается 12 часов. Выпавший осадок отфильтровывается на воронке Бюхнера и промывается в 3 порции смесью этанол:вода = 1:1 (по объему). Общее количество промывочной смеси 100 мл. Промывка убирает заметную часть масел. Осадок – масса зеленого или рыжего цвета с характерным острым вкусом<sup>8</sup>. Вещество следует сушить на бумажных листах при комнатной температуре (не нагревать!). Бумага нужна для впитывания остатка масел:



Периодически пропитанные остатками масел листы нужно заменять на чистые. К фильтрату, объединенному с промывочными фракциями, добавляется 200 мл воды. Через 12 часов дополнительно выпавший осадок отфильтровывается и промывается 20 мл смеси спирт:вода (1:1 по объему). Второй кроп после сушки представляет собой комки из мягкого немного упругого (резинистого) вещества. Общий выход в районе 27 г. Цвет от хаки до рыжего:



### Примечания

<sup>1</sup> Кипение должно быть как можно более слабое, иначе происходит перегрев на дне колбы и, как следствие, появляются области с сухим сырьем – экстракция ухудшается. При перемешивании эти области отделяются в виде комков. В случае появления осушенных областей их следует отделить и постараться измельчить. По этой же причине – по причине возможного перегрева части смеси – нежелательно использовать масляную баню без строгого контроля ее температуры.

<sup>2</sup> Перемешивать длинным шпателем или металлической трубкой толщиной 3-6 мм, стараясь не давить на дно колбы: оно может лопнуть.

<sup>3</sup> Фильтровать удобно через бумажный фильтр на воронке Бюхнера.

<sup>4</sup> Не взмучивать перед фильтрацией, т.к. осадок забивает фильтр и фильтрация идет медленно.

<sup>5</sup> Экстракт очень склонен к перегреву. Если перегонка прерывается, то перед возобновлением необходимо добавить свежие кипятыльники. Ни в коем случае нельзя добавлять кипятыльники в нагретую жидкость! Если добавление произойдет в перегретую жидкость, получите фонтан легкогорючего спирта до потолка.

<sup>6</sup> Дистиллят после процедуры регенерации может использоваться для проведения новых экстракций.

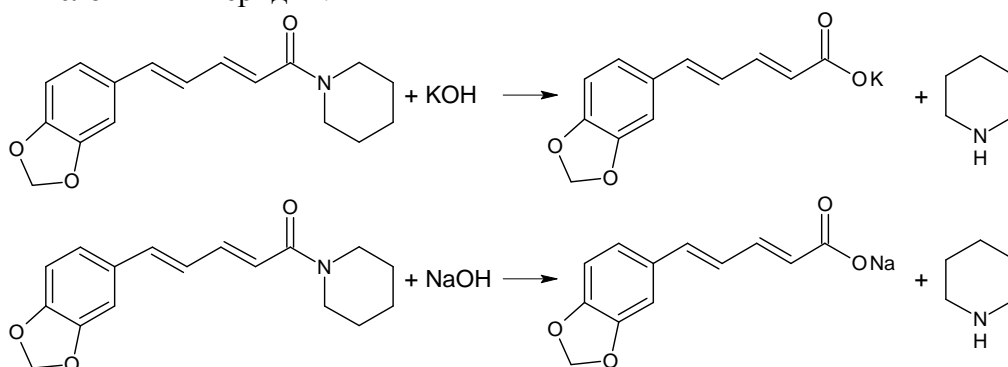
<sup>7</sup> Это требуется для осаждения части смолообразных кислых веществ [13].

При подготовке раствора щелочи следует иметь в виду, что КОН достаточно быстро растворяется в этаноле, в то время как NaOH растворяется довольно медленно. Так, например, при комнатной температуре и постоянном перемешивании 3.7 г NaOH (в виде гранул со средним диаметром 2-2.5 мм) растворилось в 30 мл 95% этанола за 1 час. 12 г NaOH (в виде гранул) растворилось без перемешивания в 100 мл этанола при температуре кипения также за 1 час. Очевидно, наиболее быстро получится растворять при кипении и перемешивании одновременно. При растворении щелочи требуется защита от углекислого газа, содержащегося в воздухе (например, можно обжечь верх обратного холодильника кусочком алюминиевой фольги). Несмотря на то что это может ускорить растворение, предварительно измельчать щелочь не рекомендуется в целях техники безопасности.

<sup>8</sup> Острый вкус чувствуется не сразу, а с некоторой задержкой. Это особенность пиперина (следствие его низкой растворимости в воде).

## 1.2 Гидролиз пиперина

Осуществляется в спиртовом растворе щелочи. При гидролизе образуется соответствующая соль пипериновой кислоты и пиперидин:



В значимой публикации [14] для гидролиза использовали КОН. Методика такая: 1 часть мелкоизмельченного пиперина, 1 часть КОН и 5 частей этанола кипятятся в спокойном режиме с обратным холодильником на водяной бане 24 часа, после охлаждения осадок продукта отфильтровывается. Все методики гидролиза пиперина, которые мне попадались, также использовали для гидролиза гидроксид калия. В бытовом плане NaOH более доступен, поэтому я исследовал возможность использования его для гидролиза пиперина. Процедура оказалась в той же степени эффективна, как и при использовании гидроксида калия.

Для гидролиза можно использовать неочищенный пиперин. Для повышения чистоты получающейся соли пипериновой кислоты и, соответственно, уменьшения расхода марганцовки для его окисления можно промыть полученный пиперин бензином "Калоша" (детали см. в *главе 1.1.5*).

При использовании NaOH следует иметь в виду, что растворяется он в этаноле значительно медленнее, чем КОН (см. *примечание 7 к Эксперименту 1 главы 1.1.6*). Растворимость NaOH в этаноле согласно [15] составляет 14.7wt.% при 28°C.

В качестве побочного продукта реакции может быть выделен пиперидин.

Реакция проводится при температуре кипения. Желательно проводить реакцию при постоянном перемешивании смеси. В случае отсутствия такой возможности следует перемешивать смесь периодически не реже одного раза в час. Если смесь не перемешивать, то выпадающий осадок может слипаться на дне, образуя уплотненные комки.

### 1.2.1 Экспериментальная часть

#### Эксперимент 1. Пиперинат натрия

В круглодонную колбу объемом 250 мл помещалось 12.05 г NaOH и 100 мл этанола. Колба закрывалась обратным холодильником. Верх обратного холодильника обжимался фольгой для предотвращения контакта с углекислым газом из воздуха. Смесь нагревалась до кипения на водяной бане и кипятилась до растворения щелочи (в конце колба встряхивалась для ускорения растворения), на что ушло 65 минут. Полученный раствор несколько мутный, возможно из-за наличия примеси  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . В горячий щелочной раствор добавлялся неочищенный пиперин массой 17.45 г. Колба взбалтывалась (круговыми движениями) в горячей бане до практически полного растворения осадка, на что ушло около 5 минут. Смесь кипятилась в спокойном режиме 10 часов. Постепенно начинал выпадать осадок. Раз в час смесь перемешивалась шпателем, чтобы предотвратить образование комков осадка. Вероятно, большая часть реакции происходит в течение первых 3 часов. В конце добавлялось 50 мл этанола и смесь тщательно перемешивалась, по мере возможности раздавливая все комки, после чего оставлялась в закрытой колбе на 12 часов.

Осадок отфильтровывался на воронке Бюхнера (фильтр Шотта в этих условиях засорялся), остаток вымывался из колбы 20 мл этанола. Осадок на фильтре промывался с осторожным взмучиванием семью порциями этанола по 30 мл каждая. Вначале фильтрат темно-красный, в конце – желтый. Осадок сушился несколько часов на бумаге при комнатной температуре. Когда осадок достаточно подсох, он измельчался в ступке (лучше не дожидаться пока он высохнет окончательно: вещество может слипаться в твердые комочки, которые потом измельчаются с трудом). После сушки получилось 11.74 г бежево-желтого вещества без запаха и вкуса.



Маточный фильтрат после длительного отстаивания дает еще некоторое количество осадка, который практической ценности не имеет (дает лишь незначительное количество пипероналя при окислении марганцовкой).

### Эксперимент 2. Пиперинат калия

16.60 г неочищенного пиперина растворялось при нагревании в 30 мл этанола, давая темно-зеленый раствор. К полученному горячему раствору при перемешивании добавлялся раствор 15 г КОН в 40 мл этанола. Смесь несильно кипятилась с обратным холодильником при перемешивании на магнитной мешалке в течение 10 часов. Смесь охлаждалась до 0°C и фильтровалась. Осадок промывался на фильтре несколькими порциями этанола (в сумме 70 мл). После сушки было получено 12.24 г вещества светло-горчичного цвета.

### Эксперимент 3. Выделение пиперидина в виде гидрохлорида

Объединенные спиртовой маточник и промывочные фракции от гидролиза 22.6 г неочищенного пиперина отгонялись на перегонном аппарате, в конце осторожно под вакуумом водоструйного насоса<sup>1</sup>. В конце отгонки дистилят приобретал зеленоватый цвет. К полученному дистиляту по каплям при перемешивании добавлялась конц. соляная кислота до pH  $\approx$  3. Всего на нейтрализацию ушло около 7 г соляной кислоты.

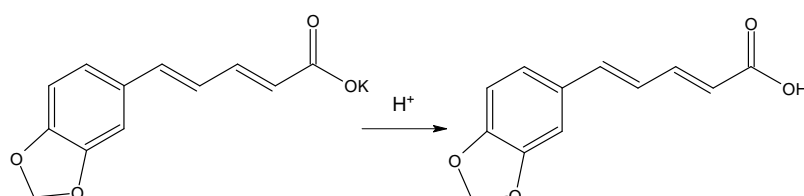
Подкисленный дистилят отгонялся на перегонном аппарате, в конце осторожно под вакуумом водоструйного насоса<sup>2</sup>. К остатку добавлялся ацетон, полученная суспензия перемешивалась, отфильтровывалась. Осадок промывался ацетоном, давая белоснежное кристаллическое вещество (длинные спутанные кристаллы). Фильтрат, объединенный с промывочными фракциями, после некоторого отстаивания дал еще немного кристаллов. Повтор процедуры дал еще маленькое количество вещества. Вещество сушилось на воздухе, затем 1 час при 100°C. Общая масса полученного гидрохлорида пиперидина составила 4.69 г.

### Примечания

<sup>1</sup> Вместо использования водоструйного насоса здесь можно провести отгон с водяным паром.

<sup>2</sup> После подкисления и отгонки основной части смеси остаток перед промывкой ацетоном следует подсушить от избытка воды при 120°C.

### Эксперимент 4. Получение пипериновой кислоты



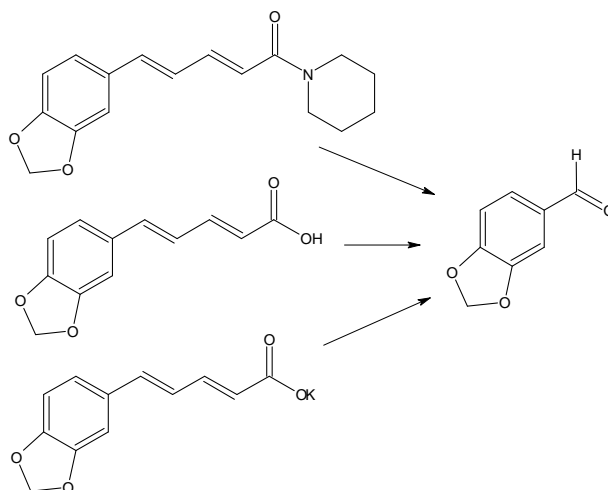
Пипериновая кислота в рамках данного практикума не имеет прикладного значения. Она использовалась в *Эксперименте 7 главы 1.3.7* при проработке альтернативных методов получения пипероналя из пиперина.

Пипериновая кислота практически не растворима в воде, и поэтому ее можно выделить подкислением водного раствора пиперината калия:

**В 100 мл горячей воды растворялось 0.3 г NaOH. К полученному раствору добавлялось 6.42 г пиперината калия. Смесь нагревалась до кипения (становясь почти прозрачной) и фильтровалась горячей, оставляя на фильтре очень небольшое количество черного осадка. Фильтрат при перемешивании подкислялся смесью 5 мл конц. соляной кислоты и 10 мл воды. Осадок отфильтровывался, промывался водой и сушился на воздухе. Масса получившегося светло-желтого вещества 5.00 г.**

### 1.3 Исследование методов окисления пиперинатов. Получение пипероналя.

Пиперональ может быть получен как при окислении пиперина, так и при окислении продуктов его гидролиза.



Самым простым и давшим наибольший выход оказался метод окисления солей пипериновой кислоты перманганатом в водном растворе. По совместительству – это оригинальный метод синтеза пипероналя, описанный в [14] полтора столетия тому назад. Поиск легких путей не является нашей прерогативой, поэтому вначале был проработан ряд альтернативных методов.

Для начала методы, не давшие практических результатов.

#### 1.3.1 Окисление оксидом меди (II)

Идея взята из патента [16], где приводится метод получения сиреневого альдегида окислением 3,5-диметокси-4-гидроксипропенилбензола. Из предварительных экспериментов можно было сделать следующие выводы:

- в нейтральной среде пиперинат калия практически не реагирует с осадком гидроксида меди,
- в щелочной среде пиперинат калия окисляется оксидом меди,
- в нейтральной или слабощелочной среде пиперинат калия окисляется комплексом, получаемым из окиси меди и сегнетовой соли.

Было решено попробовать окислить пиперинат калия в близкой к нейтральной среде, чтобы уменьшить потенциальное влияние реакции Канниццаро (которая для пара-гидроксибензальдегидов проблемой не является [17]). В результате эксперимента (**Эксперимент 1**) можно сделать следующие выводы:

- пиперинат калия претерпевает окисление в слабощелочной среде в присутствии ионов двухвалентной меди (на это указывает появление относительно большого количества красного осадка оксида меди (I)),
- среди продуктов реакции пипероналя нет или его ничтожно мало,
- также не обнаружено пиперонилового спирта,
- среди продуктов реакции присутствуют плохо растворимые вещества с высокими температурами плавления.

### **1.3.2 Окисление бихроматом калия**

В качестве исходной здесь служила методика окисления изосафрола, взятая из [18].

В этой методике к смеси 10 кг изосафрола (62 моль), 19.2 кг бихромата калия (65 моль) и 164 л воды добавляется со скоростью 2 литра в час 16-17 литров серной кислоты с концентрацией около 93% (280 – 300 моль). Температура поддерживается на уровне 38-40°C. Выход пипероналя после всех очисток 40-45%.

Выводы ряда проведенных экспериментов (**Эксперименты 2, 3, 4**):

- в слабощелочной среде окисление пиперината калия хромат-анионом если и идет, то слишком медленно для препаративного использования;
- в кислой среде пипериновая кислота полностью окисляется бихроматом калия, но в результате не получаются ни пиперональ, ни пиперониловая кислота. Возможно, происходит деградация метиленового мостика;
- окисление пиперина в уксусной кислоте бихроматом калия в присутствии серной кислоты, вероятно, проходит, но практически значимое количество пипероналя не образуется.

### **1.3.3 Окисление пероксидом водорода и ортоиодной кислотой**

Идея была в гидроксилировании пипериновой кислоты с последующим расщеплением полученного продукта ортоиодной кислотой.

Вообще-то, ортоиодная кислота не самый доступный реактив в бытовом смысле. Однако если бы выход получился хороший, можно было бы разработать несложный метод синтеза этой кислоты и метод ее регенерации из отработанных растворов.

Я попробовал 4 метода гидроксилирования (**Эксперимент 5**):

- в водной среде пероксидом водорода в присутствии вольфрамата натрия в качестве катализатора;
- то же, но с большим избытком пероксида водорода;
- в водно-щелочном растворе гидроперитом;
- в уксусной кислоте гидроперитом.

Из проведенных экспериментов можно сделать вывод, что реакция перекиси водорода с пипериновой кислотой каким-то образом все-таки проходит. Но либо не в нужном направлении, либо какие-то проблемы возникают при окислении ортоиодной кислотой.

Следующие методики привели к получению пипероналя, но оказались слишком трудоемкими для практического использования.

---

### 1.3.4 Окисление пиперина перманганатом тетрабутиламмония в хлористом метиле

За основу была взята методика [19]. Окислитель – перманганат тетрабутиламмония – готовился отдельно в водной среде в отличие от оригинальной методики.

Полученный в результате окисления продукт оказался весьма загрязненным (**Эксперимент 6**). Очистки продукта не производилось. Метод оказался достаточно трудоемким, и поскольку впоследствии были найдены более удобные методики получения пипероналя, то больше этот метод не исследовался.

### 1.3.5 Окисление пипериновой кислоты перманганатом калия на окиси алюминия в хлористом метиле

Методика окисления заимствована из [20]. В этой методике приводятся данные по окислению замещенных стиролов и коричных кислот.

В оригинальной методике на окисление 1 ммоль исходного вещества использовалось 4.68 г окисляющей смеси или 0.78 г в пересчете на  $\text{KMnO}_4$ . Учитывая, что в пипериновой кислоте две двойных связи в боковой цепи, количество окисляющей смеси в моих экспериментах было увеличено и варьировалось от 5.4 г до 9.8 г.

Кроме этого, я попробовал использовать для приготовления окисляющей смеси не только указанную в оригинальной методике кислую окись алюминия, но и нейтральную. Кислая окись получалась из нейтральной с помощью небольшой добавки соляной кислоты.

Отношения реагентов при изготовлении окисляющей смеси были следующие:

- для смеси нейтрального типа: 5 г нейтральной окиси алюминия, 1.25 г  $\text{KMnO}_4$  и 1.25 мл воды,
- для смеси кислого типа: 5 г нейтральной окиси алюминия, 1.25 г  $\text{KMnO}_4$  и 1.25 мл 0.25% раствора соляной кислоты.

В пересчете на 1.0 г (4.6 ммоль) исходной пипериновой кислоты данные экспериментов (общая методика дана в **Эксперименте 7**) представлены в Таблице 5.

Таблица 5

№	Количество окислителя, г	Тип окислителя	Объем растворителя, мл	Температура, при которой велось добавление окислителя, °С	Время перемешивания, чч:мм	Выход*, %	Качественная характеристика полученного вещества**
1	25	нейтральный	60	40	1:30	63	II
2	38	нейтральный	75	40	9:40	62	II
3	45	кислый	100	2	5:00	54	I
4	45	кислый	120	40	11:30	56	I
5	45	нейтральный	100	40	3:00	65	II

\* Выход по неочищенному веществу

\*\* I – Раствор продукта в МХ практически бесцветный. Неочищенный продукт – масло светло-желтого цвета. Относительно быстро и почти полностью кристаллизуется при температуре 25°C.

II – Раствор продукта в МХ желоватый. Неочищенный продукт – светло-красное масло. При температуре 25°C кристаллизуется плохо или совсем не кристаллизуется. Полностью застывает в морозильнике.

Из представленной серии экспериментов были сделаны следующие выводы:

- в общем случае смесь нейтрального типа дает несколько больший выход, однако более загрязненного вещества, поэтому, применение кислой смеси более предпочтительно;

- время реакции (от полутора до одиннадцати с половиной часов) не влияет принципиально на выход;
- добавлять ли окислитель при температуре кипения МХ или при пониженной, по-видимому, не играет значения;
- количество растворителя для реакции в пределах от 60 до 120 мл на 1 г исходного вещества также принципиально не влияет на выход.

Полученное в результате проведенных экспериментов вещество очищалось с помощью перекиси водорода в бисульфитное производное (**Эксперимент 8**).

И наконец, оптимальный метод.

### 1.3.6 Окисление пиперината калия или натрия перманганатом калия в водной среде

Методика [14] была повторена для получения ряда количественных данных (выход, летучесть с водяным паром и т. п.), не указанных в оригинальной статье.

В результате повтора методики с 4 г пиперината калия (**Эксперимент 9**) были получены следующие результаты. При перегонке с водяным паром был собран дистиллят объемом 250 мл, причем основное количество пипероналя содержалось в первых 150 мл (дистиллят молочного цвета). После экстракции хлористым метиленом из дистиллята было выделено 0.88 г пипероналя. Маточный раствор после экстракции хлористым метиленом дал 0.37 г пипероналя. Суммарный выход составил 1.25 г (53%). Таким образом, работая с небольшими нагрузками, следует иметь в виду, что если для выделения продукта использовать только перегонку с водяным паром, это может прилично снизить выход.

Был проведен эксперимент для проверки, не увеличится ли выход альдегида, если проводить реакцию в присутствии хлористого метилена, который сразу бы экстрагировал получающийся пиперональ, препятствуя его дальнейшему окислению (**Эксперимент 10**). Кроме этого, в данном эксперименте производилась непосредственная экстракция альдегида из водного раствора без перегонки с водяным паром. Эксперимент показал, что выход в этом случае не увеличивается. Также стало ясно, что выделение продукта можно производить экстракцией маточного раствора после отфильтровывания осадка. Полученный продукт получается окрашенным, но достаточно чистым для проведения последующих реакций.

Серия экспериментов была проведена с целью выяснить оптимальное соотношение между количествами перманганата и пиперината калия. Также было интересно проверить, повлияет ли на выход добавка сульфаминовой кислоты: при окислении сафрола бихроматом [18] это помогает. Ну и наконец, хотелось посмотреть, как будет вести себя в качестве окислителя манганат калия в щелочной среде (для возможности использования непосредственно сплава окиси марганца с щелочью и окислителем, являющего полупродуктом при синтезе марганцовки – см. главу 3.9 части IV). В рамках эксперимента получать его планировалось частичным восстановлением перманганата метабисульфитом натрия:



Данные по экспериментам сведены в Таблицу 6. Оптимальное массовое соотношение перманганат калия/пиперинат калия оказалось 1.8 (**Эксперимент 11**). Это справедливо для пиперината, полученного в рамках методики **Эксперимента 2 главы 1.2.1**. Точное содержание основного продукта в нем не исследовалось и, возможно, для пиперината, полученного другими методами, это соотношение может немного меняться. При добавлении заведомого избытка перманганата к раствору пиперината, запах альдегида через некоторое время пропадает практически полностью, таким образом, избыток перманганата нежелателен.

Таблица 6

№	Количество $\text{KMnO}_4$ , г на 1.0 г пиперината калия	Дополнительные добавки	Выход, %
1	1.6	–	53%
2	1.7	–	56%
3	1.8	–	59%
4	1.8	170 мг сульфаминовой кислоты, 90 мг $\text{NaHCO}_3^*$	60%
5	1.9	–	53%
6	2.0	–	53%
7	3.0	0.9 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , 1.8 г КОН **	27%

\* Готовился раствор 170 мг сульфаминовой кислоты и 90 мг  $\text{NaHCO}_3$  в 20 мл воды. К полученному раствору добавлялся 1.0 г пиперината калия и 20 мл воды. Раствор окислялся перманганатом и обрабатывался, как указано в **Эксперименте 11**.

\*\* 3.0 г  $\text{KMnO}_4$  растворялось в 20 мл воды, добавлялся раствор 1.8 г КОН (90%) в 20 мл воды и далее раствор 0.9 г  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  в 10 мл воды. После перемешивания в течение нескольких минут смесь использовалась для окисления 1.0 г пиперината калия, как указано в **Эксперименте 11**.

Пиперинат калия может быть заменен на пиперинат натрия (**Эксперимент 13**). На выход это практически не влияет. При проработке синтеза были некоторые сомнения в возможности использования для него натриевой соли. Эти сомнения были вызваны замечанием в [21, стр.60-61] о низкой растворимости натриевой соли ("...*Es ist schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser.* ..."). Экспериментальная оценка растворимости пиперината натрия в воде дала величину около 2.4 г/100 мл при 22°C, что вполне достаточно для приготовления используемого при проведении реакции 2.5%-го раствора при 40°C. Более того, обесцвечивание раствора перманганата происходит даже при добавлении его к суспензии пипериновой кислоты в воде при комнатной температуре.

Если суммировать информацию по выходам в результате реакций окисления перманганатом в водной среде, получается следующая картина:

Таблица 7

соль пипериновой кислоты	исходный пиперин	выход альдегида
пиперинат калия	неочищенный	59%
	очищенный	59%
пиперинат натрия	неочищенный	45%
	очищенный	56%

Следующая таблица отражает выход альдегида по отношению к исходному пиперину:

Таблица 8

соль пипериновой кислоты	выход альдегида в граммах на 1 г неочищенного пиперина	выход альдегида в граммах на 1 г очищенного пиперина
пиперинат калия	0.22-0.25	0.28
пиперинат натрия	0.20-0.21	0.28

То есть пиперинат калия, полученный по представленной методике из неочищенного пиперина, давал практически такой же выход, как и пиперинат калия, полученный из очищенного перекристаллизацией пиперина. В случае использования пиперината натрия ситуация менялась. Выход пипероналя из пиперината натрия, полученного из очищенного промывкой бензином пиперина, был заметно выше (56% против 45%) по сравнению с пиперинатом натрия, полученным из неочищенного

пиперина. В тоже время относительный выход альдегида в пересчете на исходный неочищенный пиперин сохранялся. Это говорит о том, что получающийся из неочищенного пиперина пиперинат натрия содержал дополнительные примеси. В частности это означает, что пиперинат натрия, полученный из неочищенного пиперина, требует меньшего количества окислителя. Чтобы исключить этот момент из рассмотрения, можно ввести стадию промывки пиперина бензином, как указано в *главе 1.1.5*.

В проведенных экспериментах для натриевой соли я использовал то же соотношение перманганат-пиперинат, как и для калиевой соли, т.е. 1.8. Однако если учитывать снижение молекулярной массы при переходе от калиевой соли к натриевой, то это отношение следует снизить до 1.7. Не исключено, что это поможет немного увеличить выход.

Также при использовании синтезированного перманганата калия следует учитывать его чистоту, которую можно определить титрованием (см. *главу 4.3.2 части IV*).

В качестве растворителя для экстракции может использоваться практически любой несмешивающийся с водой растворитель, за исключением неполярных растворителей (бензин, гексан, петролейный эфир и т.п.). Желательно чтобы он был относительно низкокипящим (МХ, диэтиловый эфир). Это позволяет упростить выделение конечного продукта. При недостаточном удалении растворителя могут возникнуть проблемы с кристаллизацией.

Отдельное внимание было уделено использованию в качестве растворителя для экстракции легкодоступного неядовитого и слабо раздражающего кожу этилацетата. Он оказался вполне подходящим (**Эксперимент 12**).

В качестве альтернативного метода можно предложить вообще не экстрагировать раствор (это касается как маточного раствора, так и дистиллята, если производилась перегонка с водяным паром), а насытить его поваренной солью (не более 25 г на 100 мл) и оставить на несколько дней в холодильнике. После чего отфильтровать выпавший альдегид. Выход при этом может оказаться значительно заниженным.

Полученный альдегид в случае необходимости можно дополнительно очистить через бисульфитное производное (**Эксперимент 8**).

Одним из побочных продуктов реакции является пиперониловая кислота (3,4-метилendioксибензойная кислота) [14]. Само по себе вещество интересное, но в моем случае все попытки выделить его в чистом виде из реакционной смеси были слишком сложны из-за необходимости отделения непрореагировавшей пипериновой кислоты. Учитывая, что выход пиперониловой кислоты невелик, думаю, что выделять ее нецелесообразно.

Еще одним продуктом реакции является оксид марганца. В [14] делается предположения, что это оксид марганца (III). Если есть необходимость, после регенерации его можно использовать для синтеза перманганата калия (см. *главу 3.9 части IV*).

### 1.3.7 Экспериментальная часть

#### Эксперимент 1. Окисление пиперината калия оксидом меди (II) (выход 0%)

10 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (40 ммоль) растворялось в 30 мл теплой воды. При перемешивании добавлялся раствор 3.5 г NaOH (95%, 83 ммоль) в 10 мл воды. Выпадал объемный голубой осадок, который практически полностью растворялся после добавления 12 г сегнетовой соли (42 ммоль) и 10 мл воды. Полученный раствор фильтровался и к нему добавлялось 5 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (20 ммоль), давая несколько мутный раствор зеленого цвета с практически нейтральной реакцией.

35 мл полученного раствора нагревалось при перемешивании, после чего добавлялось 1.0 г пиперината калия (4 ммоль). Раствор кипятился с об-

ратным холодильником при перемешивании в течение 3 часов. По окончании в смеси присутствовал объемный осадок бирюзового цвета.

Чтобы растворить осадок, в горячую смесь добавлялось 1.75 г (6.2 ммоль) сегнетовой соли. Смесь кипятилась еще 30 мин. Осадок не растворился. Растворить осадок удалось добавлением раствора 1.5 г NaOH (35 ммоль) в 5 мл воды. Через 1 час явно угадывался запах пипероналя. Дополнительно добавлялось еще 1 г NaOH (23 ммоль), после чего смесь кипятилась еще 9 часов.

Полученная смесь фильтровалась. Осадок на фильтре промывался этанолом (промывочные фракции сохранялись отдельно), после сушки масса осадка 4.37 г. Осадок помещался в раствор сегнетовой соли в крепком растворе NaOH. Смесь отстаивалась сутки, после чего фильтровалась. Осадок – красное вещество, очевидно  $\text{Cu}_2\text{O}$ , масса около 3 г (20 ммоль). Спиртовые промывочные фракции после упаривания дали 0.27 г кристаллического вещества с температурой плавления выше  $100^\circ\text{C}$ . Вещество практически не растворялось в эфире, хлористом метиле, ацетоне, с трудом растворялось в метаноле и этаноле, растворялось в кипящей воде и горячей уксусной кислоте. Не растворялось при нагреве в растворе бисульфита натрия. Фильтрат экстрагировался эфиром. После упаривания эфира оставалось крайне малое количество маслянистого вещества. Фильтрат подкислялся серной кислотой, при этом выпадало некоторое количество белого осадка не растворимого в хлористом метиле. Фильтрат экстрагировался хлористым метилом, который после упаривания давал небольшое количество вещества в виде мелких желтых игл. Вещество не растворялось в кипящей воде, эфире, с трудом в хлористом метиле, хорошо растворялось в ТГФ, неплохо растворялось в ацетоне и уксусной кислоте.

### *Эксперимент 2. Окисление пипериновой кислоты бихроматом калия в кислой среде (выход 0%)*

0.5 г пиперината калия (2 ммоль) суспензировалось в 10 мл воды. При перемешивании добавлялось 1.25 г  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (4.2 ммоль). Смесь становилась вязкой из-за выпадающего мелкодисперсного осадка (пипериновая кислота). После растворения кристаллов бихромата, смесь подогревалась приблизительно до  $30^\circ\text{C}$ , после чего по каплям при перемешивании в течение 10 мин добавлялось 2 мл 10М серной кислоты (20 ммоль). Температура смеси  $35^\circ\text{C}$ . Цвет смеси поменялся с оранжевого на горчичный. Смесь была оставлена на перемешивание. Еще через 20 мин добавлялось 5 мл хлористого метилена. Растворитель был добавлен, чтобы экстрагировать пиперональ (если он получился) и уменьшить таким образом его контакт с окисляющей смесью. Смесь нагревалась до кипения (температура смеси около  $40^\circ\text{C}$ ) и кипятилась при перемешивании в течение 1 часа. Далее добавлялось еще 0.35 мл 10М серной кислоты (3.5 ммоль) и 2 мл хлористого метилена. Перемешивание продолжалось дополнительно 2 часа. Смесь фильтровалась. Масса осадка после сушки около 60 мг. Органическая фаза отделялась, промывалась насыщенными растворами соды и поваренной соли, сушилась сульфатом натрия. После удаления растворителя получилось около 50 мг очень темного масла, не кристаллизующегося и не растворяющегося в растворе бисульфита.

### *Эксперимент 3. Окисление пиперината калия бихроматом калия в слабощелочной среде (выход 0%)*

0.5 г пиперината калия (2 ммоль) растворялось в 20 мл горячей воды. Добавлялось 1.33 г  $K_2Cr_2O_7$  (4.5 ммоль) и 0.57 г КОН (90%, 9 ммоль). Смесь быстро потемнела, приобретая зеленый цвет. При перемешивании смесь доводилась до кипения. Через 10 мин осадок почти полностью растворился. Кипячение продолжалось около 30 мин, после чего 10 мл смеси отгонялось. Дистиллят пахнет пипероналем, но выделить сколько-нибудь весомое количество не удалось. Исходный раствор при охлаждении до 40 °C закристаллизовался кашеобразную массу (вероятно, смесь исходных веществ).

### *Эксперимент 4. Окисление пиперина бихроматом калия в уксусной кислоте (выход 0%)*

0.93 г пиперина (3.3 ммоль) растворялось в 10 мл уксусной кислоты, после чего раствор разбавлялся 5 мл воды. При перемешивании и температуре не выше 35 °C по каплям добавлялся раствор, содержащий 10 мл воды, 2.24 г бихромата калия (7.6 ммоль) и 2.7 мл конц. серной кислоты. В конце добавления выпадал осадок (по-видимому, непрореагировавшее исходное вещество). Для его растворения добавлялось 7 мл уксусной кислоты. Цвет смеси темно-зеленый. После перемешивания в течение 20 мин смесь нагревалась до 40 °C и перемешивалась при этой температуре в течение часа. Смесь охлаждалась, разбавлялась раствором 30 г КОН в 20 мл воды, фильтровалась и экстрагировалась хлористым метиленом. Органическая фаза промывалась раствором бикарбоната натрия, водой, насыщенным раствором NaCl, сушилась сульфатом натрия и упаривалась, давая незначительное количество темно-красного масла с характерным запахом пипероналя.

### *Эксперимент 5. Окисление пероксидом водорода и ортоиодной кислотой (выход 0%)*

#### **Подход 1.**

В 5 мл воды растворялось 0.5 г  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  (1.5 ммоль), добавлялось 0.5 г пиперината калия (2 ммоль) и затем 0.2 мл 30% раствора пероксида водорода (2 ммоль). Смесь перемешивалась и нагревалась до 50 °C. Полученный раствор почти прозрачный с небольшим количеством нерастворившейся взвеси. Через 20 минут тест с KI показал, что перекиси водорода в растворе не осталось. Дополнительно добавлялось 0.2 мл 30%-й  $H_2O_2$ . Через 25 минут тест был отрицательным, добавлялось 0.18 мл 30%-й  $H_2O_2$ . Через 1 час тест снова был отрицательным, добавлялось 0.2 мл 30%-й  $H_2O_2$ . Еще через 40 минут смесь фильтровалась от малого количества коричневого осадка, давая фильтрат коричневато-оранжевого цвета.

К фильтрату добавлялось 0.50 г  $KIO_4$  (2.2 ммоль, весь растворился), затем еще 0.17 г  $KIO_4$  (практически не растворился) и в конце 0.7 г  $H_5IO_6$  (3.1 ммоль). При этом выпадал осадок. Смесь перемешивалась при температуре 45 °C в течение 30 минут, добавлялось 0.3 г  $NaHCO_3$  (3.6 ммоль) и смесь дополнительно перемешивалась еще 20 минут. После охлаждения смесь фильтровалась и экстрагировалась двумя порциями по 10 мл диэтилового эфира. Объединенные органические экстракты промывались насыщенными раство-

рами  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{NaCl}$ , сушились и упаривались, давая в остатке грязно-желтое масло массой около 40 мг с явно выраженным ароматическим запахом.

#### Подход 2.

К смеси 2.6 мл воды и 2.6 мл 30%-й  $\text{H}_2\text{O}_2$  (24 ммоль) добавлялось 50 мг (0.15 ммоль)  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . К полученному раствору добавлялось 0.5 г пиперината калия (2 ммоль). Полученная смесь постепенно нагревалась при перемешивании. Через 1.5 часа была достигнута температура  $60^\circ\text{C}$  и началось заметное выделение газа. При этой температуре смесь перемешивалась еще 30 минут и затем еще час при температуре  $85^\circ\text{C}$ .

Добавлялось 0.4 мл конц. соляной кислоты, при этом из раствора выпадал хлопьевидный осадок. Раствор нагревался до  $90^\circ\text{C}$  (при этом практически весь осадок растворялся) и выдерживался при этой температуре 30 мин. Раствор фильтровался горячим от небольшого количества коричневой взвеси. После несильного охлаждения из раствора снова выпадали белые хлопья. Раствор нагревался до почти полного растворения осадка, к нему добавлялось 0.4 мл конц. соляной кислоты и после охлаждения до комнатной температуры добавлялось 0.5 г (2.1 ммоль)  $\text{KIO}_4$  и 1.0 г (4.4 ммоль)  $\text{H}_5\text{IO}_6$ . К полученной смеси постепенно добавлялся  $\text{NaHCO}_3$  до  $\text{pH} \sim 8$ . Смесь перемешивалась 30 минут и фильтровалась. После экстракции эфиром и стандартной обработки было получено похожее (в сравнении с продуктом предыдущего подхода) масло с еще более низким выходом.

#### Подход 3.

Готовилась смесь 20 мл воды, 0.5 г (2 ммоль) пиперината калия и 0.5 г  $\text{NaOH}$ . При перемешивании добавлялось 1.5 г грубо измельченного гидроперита (1 таблетка). Смесь постепенно нагревалась. При  $65^\circ\text{C}$  началось заметное выделение газа. При  $70^\circ\text{C}$  раствор стал практически прозрачным. После того как тест с  $\text{KI}$  стал отрицательным (около 30 минут), раствор охлаждался до комнатной температуры и к нему добавлялся раствор 1.85 г  $\text{H}_5\text{IO}_6$  в 10 мл воды. Полученный мутный раствор ( $\text{pH} \sim 8$ ) нагревался недолго при  $45^\circ\text{C}$ , охлаждался, фильтровался и экстрагировался хлористым метиленом. После удаления растворителя было получено незначительное количество красного масла с запахом, напоминающим пиперональ.

Осадок на фильтре после сушки весил 270 мг. Он растворялся в водной щелочи и осаждался кислотой. Не растворялся в горячей воде. Вероятно, это непрореагировавшая пипериновая кислота. Фильтрат после экстракции МХ не давал дополнительного осадка после подкисления. Таким образом, около 320 мг исходного вещества не прореагировало.

#### Подход 4.

К 5 мл уксусной кислоты добавлялось 0.5 г пиперината калия. При перемешивании добавлялось 1.44 г измельченного гидроперита. Смесь нагревалась до  $70^\circ\text{C}$  и выдерживалась при этой температуре около 4 часов. По истечению этого времени тест показал отсутствие перекиси в растворе. Раствор разбавлялся 10 мл воды, при этом слегка помутнел, но осадка не выпало. Т.е. практически вся пипериновая кислота прореагировала.

К полученному раствору желтого цвета добавлялся раствор 3.6 г  $\text{NaOH}$  в 8 мл воды. При этом  $\text{pH} \sim 7$ , цвет раствора стал оранжевым. Дополнительно добавлялся раствор 2 г  $\text{NaOH}$ . Цвет раствора стал темно-чайным. Полученный

раствор нагревался 30 минут при 80°C, охлаждался до комнатной температуры. К нему добавлялось 10 мл хлористого метилена и затем при перемешивании раствор 1.8 г  $\text{H}_5\text{IO}_6$  в 10 мл воды. Выпадало небольшое количество белого осадка (вероятно,  $\text{KIO}_4$ ). Смесь фильтровалась, слои разделялись. К водной фазе дополнительно добавлялся раствор 1 г  $\text{H}_5\text{IO}_6$  в 10 мл воды. Раствор экстрагировался МХ. Объединенные органические экстракты упаривались, давая в остатке около 40 мг красного некристаллизующегося масла, с запахом напоминающим пиперональ.

#### *Эксперимент 6. Окисление пиперина перманганатом тетрабутиламмония в хлористом метилене*

К раствору 6.0 г гидросульфата тетрабутиламмония ( $\text{TBA} \cdot \text{HSO}_4$ ) в 50 мл холодной воды при перемешивании добавлялся раствор 3.0 г  $\text{KMnO}_4$  в 50 мл воды. После перемешивания в течение 2 минут выпавший осадок отфильтровывался на фильтре Шотта и промывался 50 мл холодной воды. Осадок сушился отжиманием между листами фильтровальной бумаги и затем на воздухе при 40°C. Выход 6.0 г перманганата ТБА (94% в пересчете на  $\text{TBA} \cdot \text{HSO}_4$ ).

Готовился раствор 1.0 г (3.5 ммоль) пиперина в 15 мл МХ. Раствор охлаждался до 2°C, и при перемешивании по каплям добавлялся раствор 4.25 г  $\text{TBA} \cdot \text{MnO}_4$  в 25 мл МХ. Добавление производилось в течение 20 минут, следя, чтобы температура смеси не поднималась выше 4°C. Полученная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 1 часа. После этого к смеси добавлялся холодный раствор 8 мл уксусной кислоты и 0.19 г ацетата натрия в 42 мл воды. Через 30 минут дополнительно добавлялось 2 мл уксусной кислоты. Слои разделялись, водная фаза дополнительно экстрагировалась МХ. Объединенные органические фракции сушились  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и упаривались, давая в остатке частично кристаллизующееся красно-коричневое масло. Это масло обрабатывалось раствором гидросульфита натрия. Водная фаза отфильтровывалась, подщелачивалась  $\text{KOH}$  и экстрагировалась МХ. МХ экстракт после стандартной обработки дал 0.31 г желтого масла с сильным ароматическим запахом. Масло не кристаллизовалось при комнатной температуре, однако частично затвердевало в морозильнике.

#### *Эксперимент 7. Окисление пипериновой кислоты перманганатом калия на окиси алюминия в хлористом метилене (выход 56%)*

В ступку помещалось 1.25 г  $\text{KMnO}_4$ . Вещество осторожно измельчалось. Добавлялось приблизительно столько же по объему нейтральной  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и полученная смесь растиралась с сильным нажимом. Добавлялось остальное количество  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (всего 5 г) и смесь растиралась до получения однородной массы. Добавлялось 1.25 мл воды (или 0.25% раствора соляной кислоты) и смесь снова растиралась с сильным нажимом до получения однородной массы.

К 120 мл МХ добавлялось 1.00 г измельченной пипериновой кислоты. При перемешивании к полученной смеси добавлялось небольшими порциями 45 г окисляющей смеси (кислого типа) в течение 5 минут. При этом смесь саморазогревалась до кипения. Приблизительно через 10 минут осадок из

мелкодисперсного начал переходить в комкообразный вид. Смесь перемешивалась 11 часов 30 минут при комнатной температуре. После этого фильтровалась через небольшой слой силикагеля. Осадок на фильтре промывался небольшим количеством МХ. Объединенные фильтраты упаривались – сначала на воздухе, затем в вакууме водоструйного насоса, давая в остатке почти полностью кристаллизующееся при комнатной температуре светло-желтое масло массой 0.385 г (56%) с приятным запахом, напоминающим запах ванилина с нотами горького миндаля.

#### *Эксперимент 8. Очистка плохо кристаллизующегося пипероналя с помощью перевода в бисульфитное производное*

К 2.16 г неочищенного пипероналя добавлялся раствор 7 г метабисульфита натрия в 30 мл воды. Смесь перемешивалась до получения белой взвеси. Осадок отфильтровывался и растворялся в достаточном количестве теплой воды. Полученный раствор фильтровался. Оба фильтрата объединялись, промывались МХ. К водной фазе добавлялось 20 г  $K_2CO_3$ . Полученный раствор экстрагировался тремя порциями МХ. Объединенные МХ экстракты промывались небольшим количеством насыщенного раствора  $NaCl$ , сушились  $Na_2SO_4$  и упаривались, давая в остатке светло-желтое масло массой 1.5 г, полностью кристаллизующееся при комнатной температуре.

#### *Эксперимент 9. Исследование оригинальной методики окисления пиперината калия перманганатом калия в водной среде (выход 53%)*

В 160 мл воды растворялось 4.0 г пиперината калия<sup>1</sup>. Раствор нагревался до 50°C и к нему при перемешивании по каплям добавлялся теплый раствор 8.0 г  $KMnO_4$  в 160 мл воды. Добавление заняло 40 минут. Температура смеси поддерживалась на уровне 50-60°C, не допуская поднятия температуры выше 60°C. Смесь фильтровалась. Осадок пять раз промывался на фильтре небольшими количествами только что вскипевшей воды. Объем сырого осадка на фильтре<sup>2</sup> составил около 50 см<sup>3</sup>. Фильтрат перегонялся с водяным паром<sup>3</sup>. Было собрано 250 мл дистиллята. При этом основное количество пипероналя перегонялось в первых 150 мл (дистиллят молочного цвета). В дистилляте растворялось около 50 г  $NaCl$ , после этого дистиллят экстрагировался четырьмя порциями МХ по 10 мл каждая.

После удаления растворителя получилось бесцветное масло, которое быстро кристаллизовалось. Выход 850 мг белого кристаллического вещества с характерным запахом. Т. пл. 37°C.

Дополнительная экстракция дистиллята 10 мл МХ дала еще 30 мг вещества.

После отгона дистиллята в перегонной колбе осталось 210 мл жидкости (маточного раствора). Она экстрагировалась МХ в три порции.

Первая экстракция 10 мл МХ дала 0.20 г быстро кристаллизующегося масла горчичного цвета с характерным запахом<sup>4,5</sup>.

Вторая экстракция 10 мл МХ дала 0.14 г похожего вещества.

Третья экстракция 10 мл МХ дала 0.03 г похожего вещества<sup>6</sup>.

Таким образом, в сумме было получено 1.25 г (53%) пипероналя.

Для проверки, остался ли в маточном растворе непрореагировавший пиперинат калия, к нему добавлялся при перемешивании по каплям раствор 1.0 г  $\text{KMnO}_4$  в 25 мл воды. рН маточного раствора при этом около 10. Полученный раствор нагревался до  $40^\circ\text{C}$ , фильтровался и фильтрат экстрагировался 10 мл МХ, давая в остатке 30 мг коричневатого вещества похожего на пиперональ.

После экстракции маточный раствор подкислялся разб. серной кислотой. Выпавший осадок отфильтровывался и промывался водой, давая после сушки 220 мг желтовато-кремового вещества без запаха<sup>7</sup>.

Маточный раствор экстрагировался двумя порциями МХ. После упаривания остались следовые количества масла с неприятным запахом.

### Примечания

<sup>1</sup>Остается некоторое количество нерастворившейся взвеси.

<sup>2</sup>Объем осадка на фильтре следует учитывать при выборе размера фильтра.

<sup>3</sup>Раствор просто перегонялся с нисходящим холодильником. По мере выкипания в перегонную колбу добавлялась вода.

<sup>4</sup>Таким образом, при указанных условиях весь альдегид не перегнался с водяным паром.

<sup>5</sup>Несмотря на окрашенность, это довольно чистое вещество. Выходы нитропропена из него и из альдегида, очищенного перегонкой с паром, практически не отличаются.

<sup>6</sup>Таким образом, для практических целей достаточно экстрагирования в две порции.

<sup>7</sup>По-видимому, это пиперониловая (3,4-метилендиоксибензойная) кислота.

### *Эксперимент 10. Окисление пиперината калия перманганатом калия в водной среде в присутствии хлористого метилена (выход 53%)*

К 20 мл воды добавлялось 0.5 г пиперината калия и 20 мл МХ. Смесь нагревалась с обратным холодильником при перемешивании до несильного кипения. В течение 10 минут добавлялся по каплям раствор 1.0 г  $\text{KMnO}_4$  в 20 мл воды. Дополнительно добавлялось 10 мл МХ и смесь кипятилась при перемешивании еще 10 минут. Смесь фильтровалась, осадок на фильтре промывался небольшим количеством МХ. Слои разделялись, водная фаза дополнительно экстрагировалась двумя порциями МХ. Органические фазы объединялись, последовательно промывались насыщенными растворами  $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{NaCl}$ . После упаривания было получено красноватое масло массой 155 мг (53%). Масло полностью закристаллизовалось в течение суток и было успешно использовано для получения нитропропена.

### *Эксперимент 11. Окисление пиперината калия перманганатом калия в водной среде. Экстракция МХ (выход 59%)*

1.00 г пиперината калия помещался в 40 мл воды. В течение 20 минут при перемешивании по каплям добавлялся раствор 1.8 г  $\text{KMnO}_4$  в 40 мл воды. Температура при этом поддерживалась на уровне  $40^\circ\text{C}$ . Полученная смесь фильтровалась через воронку Бюхнера. Осадок промывался четырьмя порциями горячей воды. К фильтрату добавлялась поваренная соль из расчета 20 г соли на 100 мл жидкости. После растворения соли фильтрат экстрагировался четырьмя порциями МХ по 10 мл. Объединенные вытяжки сушились  $\text{MgSO}_4$ . После отгонки растворителя было получено 345 мг (59%) быстро кристаллизующегося масла бежевого цвета.

### **Эксперимент 12. Окисление пиперината калия перманганатом калия в водной среде. Экстракция ЭА (выход 60%)**

В стакане объемом 1 л готовился раствор 8.19 г пиперината калия в 320 мл воды<sup>1</sup>. Отдельно готовился раствор 14.76 г перманганата калия в 320 мл воды. Температура обоих растворов доводилась до 40°C. При интенсивном перемешивании на магнитной мешалке и контроле температуры к первому раствору по каплям добавлялся раствор перманганата. Раствор почти сразу из желтоватого переходил в темно-коричневый. Добавление заняло 67 минут. Скорость добавления регулировалась так, чтобы температура не выходила за пределы 43°C. Дополнительного нагрева не требовалось: температура смеси поддерживалась за счет экзотермической реакции, которая несколько снижалась в конце добавления. Температура при добавлении была в диапазоне 38.5-42.6°C<sup>2</sup>. Смесь перемешивалась еще 10 минут и фильтровалась на воронке Бюхнера<sup>2</sup>. Осадок вместе с бумажным фильтром в отдельном стакане промывался водой при нагреве почти до кипения и снова отфильтровывался. Эта процедура повторялась еще 2 раза<sup>3</sup>. Суммарный объем фильтрата получился 1 л, цвет оранжево-желтый. Пока раствор теплый добавлялось 200 г NaCl, смесь периодически перемешивалась до полного растворения. Раствор при этом становится сильно мутным. По индикаторной бумаге смесь нейтральная (pH = 7). Раствор разделялся на две порции по 0.5 л<sup>4</sup>, каждая экстрагировалась четырьмя порциями этилацетата: 40 мл + 30 мл + 30 мл + 30 мл<sup>5</sup>. Слои разделялись легко. Объединенный экстракт освобождался от капелек воды с помощью небольшого количества сульфата магния. Полученный экстракт (бежевого цвета, мутный) оставлялся сушиться на 12 часов в закрытом стакане над 10.5 г свежeproкаленного сульфата магния. Осушитель отфильтровывался и промывался 15 мл этилацетата. Фильтрат, объединенный с промывочной фракцией, упаривался при атмосферном давлении в аппарате для перегонки (обязательно применение кипятильников!). Остаток – коричневое масло – помещался в круглодонный тигель и сушился обдувом горячим воздухом (маломощный фен для сушки волос) в течение около получаса. Тигель охлаждался холодной водой. Через примерно 1 час масло начало кристаллизоваться. Тигель с продуктом был оставлен на воздухе при комнатной температуре на 12 часов. Получилось светло-коричневое кристаллическое вещество с характерным запахом (ваниль-миндаль). Масса 2.90 г (60.4%).

#### **Примечания**

<sup>1</sup> Из-за примесей в пиперинате раствор оставался мутным.

<sup>2</sup> Для беспроблемной фильтрации осадка объем воронки должен быть порядка 250 мл или больше.

<sup>3</sup> Непосредственно в воронке на фильтре промывать не стоит: бумага легко сдвигается, а липкий осадок (черного цвета) требует тщательного размешивания с водой для получения гомогенной смеси.

<sup>4</sup> Чтобы вмещались в делительную воронку, которая была в наличии.

<sup>5</sup> Первая порция ЭА частично растворяется в воде, поэтому она больше остальных.

### **Эксперимент 13. Окисление пиперината натрия перманганатом калия в водной среде (выход 56%)**

В стакан объемом 250 мл помещалось 120 мл воды и 2.85 г пиперината натрия, полученного из промытого бензином пиперина. Смесь нагревалась до

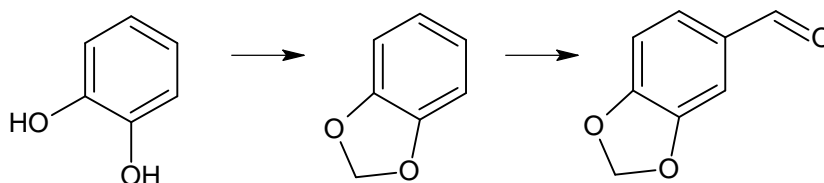
50°C при периодическом перемешивании. Раствор получался мутным. Отдельно готовился раствор 5.58 г  $\text{KMnO}_4$  (чистотой 95%) в 120 мл воды. Температура обоих растворов доводилась до 40°C. При интенсивном перемешивании на магнитной мешалке и контроле температуры к первому раствору по каплям добавлялся раствор перманганата. Всего на добавление ушла 21 минута. Максимальная температура реакционной смеси была 43.1°C. Смесь дополнительно перемешивалась 13 минут и фильтровалась на воронке Бюхнера. Осадок вместе с фильтром в отдельном стакане промывался водой при нагреве почти до кипения и снова отфильтровывался<sup>1</sup>. Эта процедура выполнялась еще 2 раза. Суммарный объем фильтрата получился 0.4 л, цвет желтый. Пока раствор теплый добавлялось 80 г  $\text{NaCl}$ , смесь периодически перемешивалась до полного растворения. После охлаждения до комнатной температуры смесь экстрагировалась четырьмя порциями хлористого метилена по 30 мл каждая. Экстракт сушился свежeproкаленным сульфатом магния. После отфильтровывания осушителя фильтрат упаривался на водяной бане в аппарате для перегонки. Остаток упаривался в открытой колбе, затем под вакуумом водоструйного насоса при нагреве на водяной бане. После охлаждения через небольшое время начиналась кристаллизация. Получилось коричневое кристаллическое вещество массой 1.01 г (56.7%).

#### Примечания

<sup>1</sup> Осадок окиси марганца после сушки черный, плотный, масса 3.82 г.

## 2. Пиперональ из пирокатехина

Для получения пипероналя рассматривалась следующая последовательность реакций:



На первой стадии из пирокатехина получается бензодиоксол. На второй производится формирование бензодиоксола.

Этот путь изучался по большей части из чистого любопытства, поэтому при разработке практикума я не стал уделять внимание путям приобретения или синтеза соответствующих исходных веществ и реактивов.

### 2.1 Получение 3,4-метилендиоксибензола (бензодиоксола)

Для начала, я решил попробовать получить бензодиоксол, так сказать, "в лоб" — в водно-эфирной смеси с катализатором межфазного переноса (**Эксперимент 1**). Несмотря на отрицательный результат, как минимум одно полезное наблюдение все-таки было сделано: если водно-щелочной раствор пирокатехина (практически черного цвета) попадет, к примеру, на линолеум, то оттереть его без повреждения последнего вряд ли удастся.

Поиск методик синтеза бензодиоксила привел к замечательному патенту [22], в котором бензодиоксол получается из хлористого метилена и пирокатехина в среде диметилсульфоксида (ДМСО). Метод реализован в **Эксперименте 2**.

### 2.1.2 Экспериментальная часть

#### *Эксперимент 1. Подход к получению бензодиоксила в условиях межфазного катализа (выход 0%)*

В 50 мл воды растворялось 50 г NaOH и 5 г KI. К полученному раствору добавлялось 50 мл хлористого метилена и 7 мл катамина АБ. К полученной смеси при быстром перемешивании добавлялся по каплям в течение 5 часов раствор 55 г пирокатехина в 70 мл диэтилового эфира. Дополнительно смесь перемешивалась еще 9 часов. Добавлялось 25 мл воды. Слои разделялись. Органический слой промывался 10% раствором NaOH, насыщенным раствором NaCl и сушился над твердым KOH. После упаривания осталось 3 г желтого масла, которое полностью разложилось при попытке перегнать его при атмосферном давлении.

#### *Эксперимент 2. Получение бензодиоксила в среде ДМСО (выход 69%)*

В 3-горлую колбу объемом 1 л загружалось 500 мл ДМСО и 100 мл МХ. В боковые отводы колбы помещались градусник<sup>1</sup> и эффективный обратный холодильник<sup>2</sup>. Колба нагревалась в бане с растительным маслом.

После того как смесь начала слабо кипеть (температура смеси достигла 90°C), через центральный отвод было добавлено 6.0 г пирокатехина и следом за ним 4.5 г грубоизмельченного (не в пыль)<sup>3</sup> NaOH. Всего на добавление ушло около 15 секунд, в течение которых центральный отвод колбы был открыт.

Новые порции пирокатехина (по 6.0 г) и NaOH (по 4.5 г) добавлялись с интервалом около 6 минут. Всего было добавлено 25 порций. Последняя порция состояла из 7.2 г пирокатехина и 5.5 г NaOH (в сумме 151.2 г пирокатехина, 113.5 г NaOH). Смесь все время поддерживалась в состоянии кипения. По мере добавления температура смеси росла и через 1.5 часа от начала достигла 120°C.

Для компенсации потерь МХ из за испарения во время добавления реагентов, время от времени добавлялись новые порции МХ<sup>4</sup>: через 1 час от начала – 10мл, еще через 30 минут – 30 мл, затем каждые 6 минут порции приблизительно по 5 мл.

После добавления последней порции смесь дополнительно кипятилась 10 минут. После этого добавлялось 40 мл МХ и 5 г NaOH<sup>5</sup> и смесь дополнительно нагревалась в течение 1 часа.

К полученной смеси темно-коричневого цвета добавлялось 20 мл воды. Колба оборудовалась нисходящим холодильником и начиналась перегонка продукта с водяным паром<sup>6</sup>. По мере выкипания в перегонную колбу добавлялась вода. Всего на перегонку потребовалось около 3 часов. Основное количество вещества содержалось в первых 700 мл (дистиллят молочного цвета), дополнительно собиралось еще 150 мл прозрачного дистиллята. Дистиллят оставался на сутки при 5°C. Происходило разделение на две прозрачные фазы. Нижняя фаза – продукт в виде бесцветного масла, верхняя – вода.

Продукт отделялся, а водная фаза насыщалась поваренной солью и экстрагировалась двумя порциями МХ: 70 мл и 25 мл. Объединенные органические фракции перегонялись при атмосферном давлении. До 100°C отгоняется МХ. Далее переходная фракция объемом около 5 мл, при перегонке которой температура паров повышалась со 100°C до 160°C. После этого начинался сбор основной фракции. Перегонка ее большей части происходила при температуре 177°C. В конце отгонки продукта температура паров начинала падать. В исходной колбе осталось небольшое количество желтого масла. Полученный продукт имел неприятный запах, похожий на ДМСО. Всего получилось 110 мл или 116 г (69%) бесцветного масла.

### Примечания

<sup>1</sup>Градусник совершенно необязателен. Но если все-таки его использовать, то головка не должна быть опущена низко и тем более доходить до дна колбы. В противном случае велик риск, что тонкое стекло градусника растворится в концентрированной горячей щелочи, присутствующей на дне после добавления очередной порции реагентов. У меня такой случай произошел.

<sup>2</sup>Холодильник желательно использовать широкий. Холодильник с узкой трубкой будет "захлебываться".

<sup>3</sup>Можно добавлять NaOH в виде гранул. Это удобнее еще и с той точки зрения, что при добавлении измельченного NaOH происходит заметное вскипание смеси и обратный холодильник на время "захлебывается". При добавлении гранул такого не происходит.

<sup>4</sup>Добавление велось через верхний отвод обратного холодильника порциями не более 4 мл, иначе начинает "захлебываться" обратный холодильник.

<sup>5</sup>Приблизительно в это время начинались несильные точки смеси, вероятно, из-за выпадающего в осадок NaCl.

<sup>6</sup>Все время, пока шла перегонка, происходили сильные толчки из-за выпавшей соли. Колба должна быть хорошо закреплена.

## 2.2 Формилирование бензодиоксида

### 2.2.1 Прямое формилирование нитрозофенолом и формальдегидом

Формилирование реакционноспособных ароматических соединений пара-нитрозодиметиланилином и формальдегидом – реакция известная. Типовую методику можно найти, например, в [27]. На "hive" я видел пост, в котором утверждалось что пара-нитрозодиметиланилин может быть заменен в этой реакции пара-нитрозофенолом. И в частности говорилось, что подобным образом может быть получен пиперональ. Повторив методику (**Эксперимент 1**) я получил нулевой результат.

### 2.2.2 Формилирование N-метилформанилидом

В первом эксперименте (**Эксперимент 2**) использовалась смесь N-метилформанилида с тионилхлоридом. Исходная методика взята из примера 10 патента [23]. Выход в этой реакции, как утверждалось в патенте, составил 55.6%. Повтор методики дал выход около 6%.

Во втором эксперименте (**Эксперимент 3**) я решил повторить классический лабораторный метод проведения реакции Вильсмейера, используя смесь N-метилформанилида с хлорокисью фосфора. При этом я надеялся увеличить выход хотя бы до 25%, учитывая, что выход анисового альдегида в этой реакции 30% , а 3,4-диметоксибензальдегида – 40% [24]. Выход оказался аналогичным предыдущему – 6%.

### 2.2.3 Получение пипероналя через хлорметильное производное бензодиоксола

Отправной точкой для дальнейших исследований послужил патент [25]. В нем описывалось получение хлорметильного производного бензодиоксола и его преобразование в пиперональ путем взаимодействия с 2-нитропропаном. Примечательной особенностью являлось то, что процесс хлорметилирования производился в водном растворе, что было весьма удобно для повторения. Высокая концентрация хлороводорода в этом синтезе положительно влияет на выход продукта. В худшем случае можно, наверное, обойтись без насыщения смеси хлороводородом и использовать обычную концентрированную соляную кислоту, выход при этом, очевидно, уменьшится.

Повторение реакции с нитропропаном по прописи в патенте дало, в общем, неплохой выход альдегида – 40% в пересчете на нитропропан. Однако 2-нитропропан малодоступен, а делать его самому, как показала практика, не рационально. Поэтому дальше я решил попробовать классический метод – гидролиз уротропиновой соли, получающейся взаимодействием уротропина с хлорметильным производным, т.е. другими словами реакцию Соммле [26]. Помимо простоты, положительным отличием этого метода было еще и то, что хлорметильное производное очищается от сопутствующих примесей через уротропиновую соль. При ее получении в хлороформе в осадок выпадает соль хлорметильного производного, а непрореагировавший исходный бензодиоксол и побочные продукты конденсации бензодиоксола остаются в хлороформе. Кроме того, в рамках реакции Соммле орто-бис-хлорметильные производные, которые теоретически могут образовываться в качестве побочных продуктов, не дают о-дильдегидов ([26, стр.267]), что тоже должно положительно сказываться на чистоте конечного продукта.

Оставалось подобрать условия гидролиза уротропиновой соли. Здесь я следовал рекомендациям, данным в [26, стр.271-274]. Было попробовано три типа растворителей: вода, водный этанол и водная уксусная кислота. Кроме этого, варьировались время проведения реакции и величина загрузки исходных веществ. Полученные данные представлены Таблице 9.

Таблица 9

№	Количество уротропиновой соли, г	Состав растворителя для проведения реакции			Время проведения реакции	Количество конц. HCl для гидролиза основания Шиффа, мл	Объем дистиллята, мл	Выход, г	Выход в пересчете на бензодиоксол, %
		вода, мл	этанол, мл	уксусная кислота, мл					
1	4.0	20	–	–	1 ч	4	170	0.85	38.6
2	4.0	10	–	10	1 ч	4	190	1.0	45.4
3	4.0	5	10	–	1 ч	4	180 <sup>a</sup>	0.50	22.7
4	4.0	6	10	–	4 ч	4	170	0.83	37.7
5	13.8	23	–	17	1 ч 30 м	11	370 <sup>b</sup>	3.64	47.1
6	<sup>c</sup>	140	–	110	2 ч	80	2060	23.2	58.4

<sup>a</sup>Предгон 6 мл, состоящий преимущественно из спирта, отбрасывался. Упаривание этого предгона дало небольшое количества белого вещества, не растворяющегося (или плохо растворяющегося) в воде, соляной кислоте, водной щелочи, МХ и спирте.

<sup>b</sup>Из-за наличия уксусной кислоты первые 43 мл дистиллята были прозрачными. Эта фракция нейтрализовалась NaHCO<sub>3</sub> в количестве приблизительно чайной ложки. Следующие 180 мл были молочными, остальная часть дистиллята была практически прозрачной. Экстракция проводилась тремя порциями МХ: 25мл + 20 мл + 10 мл.

<sup>c</sup>Использовалась уротропиновая соль полученная из 36 мл хлорметильного производного (см. **Эксперимент 6**).

Лучший выход (58%) получился при использовании водной уксусной кислоты. Полученный продукт для очистки перегонялся с водяным паром прямо из реакционной смеси.

Можно добавить, что, скорее всего, синтез можно провести и без отдельного приготовления уротропиновой соли, просто смешав уротропин и хлорметильное производное в водно-уксусной смеси и далее проводя синтез аналогично **Эксперименту 6**. Однако как это повлияет на выход конечного продукта и на его чистоту без проведения соответствующих экспериментов предсказать сложно.

Из проведенных экспериментов можно сделать следующие выводы:

- 1) Лучшим растворителем для проведения реакции оказалась смесь уксусной кислоты и воды.
- 2) Время проведения реакции оптимально 1.5-2 часа. Думаю, дальнейшее увеличение времени не приведет к серьезному увеличению выхода.
- 3) По всей видимости, выход растет с увеличением загрузки. Возможно, это связано с потерями при перегонке с паром.
- 4) Выпадающий в осадок пиперональ составляет по массе 50-70% от общего количества пипероналя, содержащегося в дистилляте. Таким образом, 30-50% пипероналя остается в водной фазе. Поэтому для полного извлечения пипероналя необходима экстракция водной фазы с помощью органического растворителя (лучше всего низкокипящего).
- 5) Получение хлорметильного производного с последующим гидролизом его уротропиновой соли дает весьма неплохой выход пипероналя, при этом используются достаточно недефицитные реактивы. Так из 150 г пирокатехина, 120 г NaOH, 500 мл ДМСО, 700 мл конц. HCl, 300 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 40 г параформа, 160 г уротропина, 450 мл уксусной кислоты, 1200 мл хлороформа и 1500 мл хлористого метилена можно получить около 100 г пипероналя. Причем, если регенерировать растворители и проводить процесс в несколько стадий, то можно значительно сократить требуемое количество хлороформа и хлористого метилена. Хлористый метилен при экстракциях можно заменить каким-нибудь другим подходящим растворителем (например, тем же хлороформом или диэтиловым эфиром). Кроме этого, весьма вероятно, что можно обойтись без выделения уротропиновой соли, т.е. исключить из синтеза хлороформ. При этом хлорметильное производное и уротропин смешивать непосредственно в водной уксусной кислоте.

## 2.2.4 Экспериментальная часть

### Эксперимент 1. Формилирование бензодиоксила нитрозофенолом и формальдегидом (выход 0%)

В 3-горлую колбу объемом 500 мл помещалось 10 г бензодиоксила (82 ммоль), 100 мл 96%-го спирта и 13 г п-нитрозофенола (105 ммоль). Смесь перемешивалась около 30 мин (для надежного растворения нитрозофенола). Температура смеси понижалась до 10-12°C при охлаждении колбы льдом. Через смесь пропускался ток хлороводорода, полученный из 35 г NaCl, смоченного конц. соляной кислотой, и 20 мл конц. серной кислоты.

К исходной смеси по каплям и при перемешивании добавлялось 11 мл 37%-го формалина, при этом температура смеси возрастала до ~ 45°C. Смесь нагревалась горячей водой при перемешивании в течение 2 ч 20 мин. Температура поддерживалась в пределах 50-55°C. В конце добавлялось 3 мл конц. соляной кислоты и смесь нагревалась с обратным холодильником в течение 2 часов. Этанол отгонялся в вакууме водоструйного насоса при нагреве горячей водой. К остатку добавлялось 100 мл воды и 19 мл конц. соляной кислоты<sup>1</sup>. Смесь нагревалась на горячей водяной бане при перемешивании в течение 40 минут, охлаждалась холодной водой, подщелачивалась 10% раствором NaOH и перегонялась с водяным паром. Цвет отгона постепенно ста-

новился синим. Собиралось 250 мл дистиллята, которые экстрагировались тремя небольшими порциями МХ. При этом органическая фаза красная, водная – зеленоватая.

МХ фаза промывалась насыщенным раствором NaCl, сушилась двумя небольшими порциями  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и упаривалась – вначале на воздухе, затем в вакууме водоструйного насоса, давая около 6 мл темно-красного подвижного масла с резким запахом.

При перемешивании к полученному маслу добавлялся раствор 10 г  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  в 10 мл воды. Почти сразу выпадало небольшое количество темно-окрашенного вещества. После нескольких минут перемешивания добавлялось 20 мл этанола. После 2.5 часов перемешивания белый осадок отфильтровывался, промывался этанолом и МХ. Масса высушенного осадка<sup>2</sup> 5.68 г.

Осадок растворялся в воде, раствор доводился до щелочной реакции раствором NaOH и экстрагировался тремя порциями МХ. Водная фаза – бледно-зеленоватая, органическая фаза – бесцветная.

Органические фракции объединялись, промывались водой и оставались сушиться над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

После упаривания в остатке получилось незначительное количество красного масла (запах альдегида не угадывался).

#### Примечания

<sup>1</sup>Для гидролиза потенциально образующегося основания Шиффа.

<sup>2</sup>Вероятно, это был по большей части метабисульфит натрия.

### *Эксперимент 2. Формилирование бензодиоксила N-метилформанилидом и тионилхлоридом (выход 6%)*

К 38.5 мл N-метилформанилида при перемешивании и охлаждении в бане снег-вода добавлялось по каплям 23.5 мл тионилхлорида. Полученный светло-желтый раствор отстаивался в течение 5 часов при комнатной температуре. Далее раствор нагревался в течение 1 часа 20 минут при температуре 52-53 °C (температура бани) в вакууме водоструйного насоса. В это время происходило несильное выделение газа. После охлаждения в бане лед-вода в три порции добавлялось 36.5 г бензодиоксила. Смесь нагревалась на кипящей водяной бане в течение 50 минут. После охлаждения холодной водой полученное темно-красное масло выливалось в 100 мл ледяной воды. Смесь отстаивалась в течение одного часа при периодическом взбалтывании и экстрагировалась тремя порциями диэтилового эфира приблизительно по 40 мл каждая. Объединенные органические вытяжки промывались 50 мл холодной воды и 20 мл 20%-го раствора  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . После выпаривания эфира к остатку добавлялась суспензия 30 г  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  в 30 мл воды. Смесь сильно встряхивалась в течение 10 минут. Добавлялось достаточно теплой воды, чтобы растворить выпавший осадок. Полученный раствор промывался двумя порциями эфира. Добавлялся раствор NaOH. Смесь экстрагировалась двумя порциями эфира. Объединенные эфирные вытяжки сушились и упаривались, давая в остатке 2.6 г (6%) масла, быстро закристаллизовавшегося при комнатной температуре в розовое кристаллическое вещество.

### *Эксперимент 3. Формилирование бензодиоксила N-метилформанилидом и хлорокисью фосфора (выход 6%)*

К 40 мл N-метилформанилида при перемешивании добавлялось 30 мл  $\text{POCl}_3$ . После перемешивания при комнатной температуре в течение 20 мин смесь закристаллизовалась в оранжевое вещество. После его измельчения (по мере возможности) добавлялось 37 мл бензодиоксила. Смесь перемешивалась в течение 2 часов – вначале при 60 °C и последние 30 мин при 75 °C. Полученная темно-красная смесь охлаждалась холодной водой и выливалась при взбалтывании на 250 г льда. Добавлялся раствор 40 г NaOH в 100 мл воды. По мере добавления подкладывался лед, т.к. температура раствора быстро росла. В конце добавления раствор слабокислый.

Полученная смесь экстрагировалась МХ (3 порции). Объединенный МХ экстракт промывался двумя порциями воды, причем, обе порции после промывок имели нейтральную реакцию. МХ экстракт упаривался, полученное темно-красное масло смешивалось с раствором 30 г  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  в 30 мл воды. К полученной пастообразной суспензии через 10 мин добавлялось 50 мл этанола, и смесь перемешивалась в течение часа. Осадок бисульфитного производного отфильтровывался и промывался этанолом и МХ. После сушки в течение 24 часов получено 13 г бежевого вещества.

К фильтрату добавлялся раствор 13 г NaOH в 100 мл воды. Всплывал слой темно-красного масла. Смесь экстрагировалась тремя порциями МХ. Объединенные МХ экстракты промывались насыщенным раствором NaCl, сушились  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в течение суток. После упаривания получилось некристаллизующееся темно-красное масло. Масло экстрагировалось при перемешивании двумя порциями кипящего гексана (по 15 мл каждая). Гексановая вытяжка практически бесцветная. Оставшееся масло упаривалось в вакууме водоструйного насоса на кипящей водяной бане. После охлаждения через 10 мин смесь затвердела в полутвердое вещество. Масса около 1.5 г. При комнатной температуре вещество разжижалось, в морозильнике застывало снова, оставаясь при этом маслообразным. Запах характерный для пипероналя, но с посторонними нотами.

Из гексановой вытяжки было выделено немного некристаллизующегося масла, которое отбрасывалось.

Бисульфитное производное удалось растворить в 100 мл воды. Добавлялся раствор 6 г NaOH в 50 мл воды. Смесь становилась белой мутной, затем красноватой. Смесь экстрагировалась тремя порциями МХ. Объединенные МХ экстракты промывались насыщенным раствором NaCl и сушились  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в течение суток. После упаривания получилось темно-красное масло. Вносились затравка, масло охлаждалось. Через небольшое время масло закристаллизовалось, но не полностью. В морозильнике получалось твердое вещество, а при комнатной температуре взвесь кристаллического вещества в жидкости. Запах характерный. Масса 3.5 г.

### *Эксперимент 4. Получение 3,4-метилendiоксибензилхлорида*

Собирался генератор хлороводорода. Для этого в колбу емкостью 1 л помещалось 250 г NaCl и 50 мл конц. соляной кислоты. Колба оборудовалась капельной воронкой, в которую наливалась конц. серная кислота, и помещалась в водяную баню, в которую был опущен небольшой электрический ки-

пятильник. К боковому отводу подсоединялась полиэтиленовая трубка для отвода хлороводорода. По мере получения хлороводорода колба подогревалась (периодическим включением кипятильника) для увеличения эффективности генератора.

В колбу Эрленмейера на 250 мл помещалось 100 мл конц. соляной кислоты (концентрация около 35%), градусник и трубка для ввода газа. Колба охлаждалась смесью колотый лед-NaCl и через соляную кислоту пропускался ток хлороводорода, следя чтобы температура в колбе не превышала 0°C. Если температура поднималась выше 0°C, ток хлороводорода уменьшался, пока температура не опустится до -5 °C. После того как для получения хлороводорода было израсходовано 60 мл серной кислоты, добавлялось 15 г параформа (0.5 моль). Смесью перемешивалась несколько минут и тонкой струйкой добавлялось 44 мл (0.382 моль) 3,4-метилendioксибензола. Смесью была оставлена в охлаждающей бане при перемешивании и пропускании несильного тока хлороводорода. Новый лед не подкладывался<sup>1</sup> и через 20 минут температура внутри колбы поднялась до 12°C, после чего баня убиралась. Смесью перемешивалась при температуре порядка 20°C<sup>2</sup> в течение 2 часов. При этом через смесь продолжал пропускаться несильный ток хлороводорода<sup>3</sup>.

Полученная смесь помещалась в делительную воронку. Нижний органический слой отделялся, а верхний водный экстрагировался двумя порциями МХ по 20 мл. Органические фазы объединялись и промывались тремя порциями воды<sup>4</sup> (в последнюю было добавлено немного NaHCO<sub>3</sub>). После сушки MgSO<sub>4</sub> и упаривания в вакууме водоструйного насоса при нагреве на водяной бане с температурой 60-70°C было получено бледно-желтое прозрачное масло объемом 52 мл. При хранении в морозильнике масло полностью застывает и оттаивает при комнатной температуре. Полученный продукт без очистки использовался в следующих реакциях.

#### Примечания

<sup>1</sup> Всего для проведения этой реакции потребовалось около 400 г льда. Следует учесть, что реакция проводилась при температуре окружающей среды около 9°C.

<sup>2</sup> Если температура смеси падала ниже 17°C, смесь подогревалась в бане с теплой водой.

<sup>3</sup> Всего для получения хлороводорода в этом синтезе было потрачено 120 мл конц. серной кислоты.

<sup>4</sup> После второй промывки pH водной фазы около 3, после третьей pH ~ 7.

#### *Эксперимент 5. Реакция хлорметильного производного с 2-нитропропаном (выход нипероналя 34%)*

В колбе объемом 50 мл смешивалось 3.7 мл 2-нитропропана<sup>1</sup> и 2.5 мл воды. Полученная смесь перемешивалась на высоких оборотах и к ней добавлялся раствор 1.70 г NaOH в 2 мл воды. После перемешивания в течение 10 минут к смеси добавлялось 4 мл трет-бутанола. Не прекращая перемешивания, смесь подогревалась до 38°C и в течение 20 мин по каплям добавлялась смесь 6.5 мл хлорметильного производного (**Эксперимент 4**) и 2 мл трет-бутанола. Перемешивание смеси при температуре 39-40°C продолжалось еще 4 часа.

Полученная смесь упаривалась в вакууме водоструйного насоса при нагреве на водяной бане с температурой 80°C. Остаток смешивался с раствором 8 г Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в 10 мл воды. При этом смесь сильно загустела. Добавлялось

10 мл этанола, полученная смесь перемешивалась 4 часа, осадок отфильтровывался (фильтрат сохранялся), промывался тремя порциями этанола по 12 мл (фильтраты сохранялись) и тремя порциями МХ по 12 мл. После сушки было получено 6.2 г белого порошка. Он помещался в 40 мл воды, добавлялся раствор 12 г  $K_2CO_3$  в 20 мл воды. Полученная смесь экстрагировалась тремя порциями МХ по 10 мл. Объединенные органические вытяжки сушились над  $MgSO_4$  и упаривались, давая в остатке быстро кристаллизующееся масло коричневатого цвета массой 2.25 г.

Объединенные фильтраты упаривались в вакууме до объема 20 мл. Обрабатывались раствором 3 г  $Na_2S_2O_5$  в 20 мл воды. Полученный раствор промывался несколькими небольшими порциями МХ, добавлялся раствор  $K_2CO_3$  и производилась экстракция МХ. В остатке было получено еще 0.22 г альдегида<sup>2</sup>.

Таким образом, общий выход в этой реакции составил 2.47 г. Это 40% в пересчете на 2-нитропропан или около 34% в пересчете на бензодиоксол.

#### Примечания

<sup>1</sup> 2-нитропропан был получен реакцией 2-бромпропана (может быть получен реакцией ИПС с бромоводородной кислотой) с  $NaNO_2$  в ДМСО. Выход был крайне небольшим. Пропись синтеза найти не удалось.

<sup>2</sup> Обработка фильтратов производилась для уточнения выхода, практической надобности в ней не было.

#### *Эксперимент 6. Гидролиз аддукта хлорметильного производного с уротропином (выход пипероналя 58%)*

В колбу объемом 500 мл помещалось 280 мл хлороформа и 40 г уротропина. Смесь нагревалась до кипения с обратным холодильником<sup>1</sup>. Добавлялось 36 мл хлорметильного производного, полученного в **Эксперименте 4**. Его остаток вымывался из колбы дополнительно 10 мл хлороформа. Через несколько секунд смесь помутнела и началась экзотермическая реакция – хлороформ сильно закипел. Колбу пришлось снять с нагревателя и некоторое время встряхивать без нагрева. После того как бурное кипение утихло, колба снова помещалась на нагреватель, и смесь перемешивалась при несильном кипении в течение 2 часов 10 минут. После отстаивания в течение 12 часов осадок отфильтровывался<sup>2</sup>, промывался последовательно 20 мл хлороформа и 60 мл ацетона и сушился на воздухе.

В 1 литровую круглодонную колбу помещалось 110 мл уксусной кислоты, 140 мл воды и полученная уротропиновая соль. Смесь кипятилась с обратным холодильником 2 часа. Добавлялось 50 мл конц. соляной кислоты<sup>3</sup>. После недолгого перемешивания pH оказался около 5-6. Добавлялось еще 10 мл конц. соляной кислоты – реакция сильноокислая. Смесь кипятилась 5 минут – pH стал около 5-6. Добавлялось еще 10 мл конц. соляной кислоты – реакция сильноокислая. Смесь кипятилась еще 5 минут – pH опять стал около 5-6. Окончательно добавлялось еще 10 мл конц. соляной кислоты и смесь перегонялась с водяным паром<sup>4</sup>.

Объем собранных фракций дистиллята и их внешний вид приводятся в следующей таблице:

Таблица 10

Номер фракции	Объем, мл	Характеристика
1	360	прозрачная
2	1200	молочного цвета
3	500	прозрачная

Фракции по отдельности отстаивались в холодильнике 12 часов. Выпавший белый кристаллический осадок альдегида отделялся<sup>5,6</sup>. Масса 14.1 г.

Первые 360 мл дистиллята (фракция 1) нейтрализовались примерно 100-120 г  $\text{NaHCO}_3$ . Следующие 600 мл фракции 2 также нейтрализовались небольшим количеством  $\text{NaHCO}_3$ . Во все фракции добавлялась поваренная соль из расчета 1 чайной ложки на каждые 100 мл дистиллята. Фракции 1 и 2 объединялись. Полученный объем делился на четыре приблизительно равные порции<sup>7</sup> и каждая порция экстрагировалась тремя порциями МХ по 20 мл каждая. Объединенный МХ экстракт сушился  $\text{MgSO}_4$ , фильтровался и упаривался, давая в остатке масло, которое закристаллизовалось в бледно-розовое кристаллическое вещество массой 8.5 г. Последние 500 мл дистиллята (фракция 3) также экстрагировались тремя порциями МХ по 20 мл каждая, после стандартной обработки из них было выделено еще 0.6 г альдегида<sup>8</sup>.

Общий выход 23.2 г (58.4% в пересчете на бензодиоксол) пипероналя.

#### Примечания

<sup>1</sup> При этом оставалось немного нерастворившегося уротропина.

<sup>2</sup> Фильтрат перегонялся для регенерации хлороформа.

<sup>3</sup> Соляная кислота добавляется для гидролиза образующегося основания Шиффа.

<sup>4</sup> Производилось просто упаривание смеси с нисходящим холодильником. По мере выкипания в перегонную колбу добавлялись новые порции воды.

<sup>5</sup> Кристаллизация выпадающего при охлаждении дистиллята масла иногда начинается уже в процессе перегонки.

<sup>6</sup> Для начала осадок переводился в один кусок. Для этого осадок тщательно соскребался со стенок стакана (не сливая воду!). После того как он оседал, дно стакана подогревалось горячей водой до частичного расплавления осадка. Смесь оставлялась до кристаллизации осадка в виде одного куска, после чего водный слой сливался, а осадок соскребался. Капли воды на нем удалялись небольшими полосками фильтровальной бумаги.

<sup>7</sup> Исходя из объема имевшейся в наличии делительной воронки.

<sup>8</sup> Таким образом, практической надобности в последних 500 мл дистиллята (фракции 3) не было.

### 3. Литература

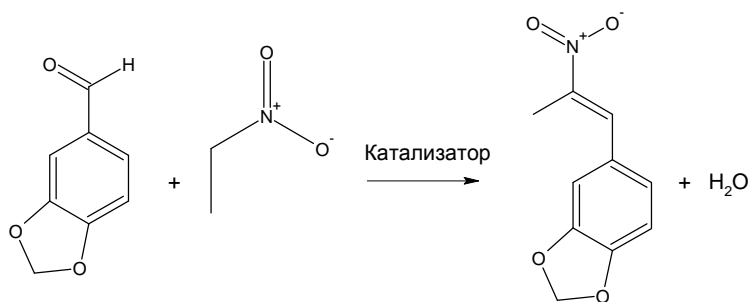
1. A. Krishnamurthi et al The Wealth of India. Raw Materials. Volume 8, New Delhi: Council of Scientific and Industrial Research, 1969, pp. 99–115
2. Darshitha R. et al World J. Pharm. Pharm. Sci., 7, Issue 5, 763-770 (2018)
3. "Preparative Isolation of Piperine from Black Pepper Extracts", KNAUER Application Note, VFD0117N, 02/2013
4. Kanaki N et al "Rapid method for isolation of piperine from the fruits of Piper nigrum Linn.", J. Nat. Med., 62, 281-283 (2008).
5. William W. Epstein et al J. Chem. Educ., 70, 598-599 (1993)

6. *Jaya Maitra and Shilpi* European J. Biomed. Pharm. Sci., **3**, 497-500 (2016)
  7. *M.A. Quraishi et al* The Open Corr. J., **2**, 56-60 (2009)
  8. *Smita R. Kolhe et al* Int. J. Appl. Biol. Pharm., **2**, Issue 2, 144-149 (2011)
  9. *Xuesong Huang et al* Adv. Mat. Res. **236-238**, 2495-2498 (2011)
  10. *Freier, R.K.* Aqueous Solutions Volume 1: Data for Inorganic and Organic Compounds, Berlin-New York: Walter de Gruyter, 1976
  11. *H. Stephen, T. Stephen* Solubilities of Inorganic and Organic Compounds, Volume 1, Binary Systems, Part 2, Pergamon Press, 1979
  12. *Никольский Б.П., Рабинович В.А. и др.* "Справочник химика", М.-Л.: «Химия», Том 2, 1964, стр. 882-883
  13. *Raphael Ikan* Natural Products, A Laboratory Guide, Second Edition, 1991, pp. 233-238
  14. *Rud. Fittig, W. H. Mielch* "Untersuchungen über die Constitution des Piperins und seiner Spaltungsproducte Piperinsäure und Piperidin", Liebigs Ann. Chem., **152**, Issue 1, 25-58 (1869)
  15. *H. Stephen, T. Stephen* Solubilities of inorganic and organic compounds Volume 1, Binary Systems, Part 1, Pergamon Press, 1979, p.651
  16. Патент US2516412
  17. *Адамс Р.* "Органические реакции", М.: «Иностранная литература», Сборник 2, 1950, стр. 116
  18. *Исагулянц В.И.* "Синтетические душистые вещества", Ер., 1946, стр. 342
  19. *Тутце Л., Айхер Т.* "Препаративная органическая химия", М.: «Мир», 1999, стр.512, синтез P46<sub>2</sub>
  20. *Sheng Lai, and Donald G. Lee* Synthesis, **2001**, Issue 11, 1645–1648
  21. *v. Babo und E. Keller.* J. pract. Chem. **72**, 53-72 (1857)
  22. Патент GB1097270
  23. Патент US4157333
  24. "Органикум. Практикум по органической химии" Пер. с нем. - М.: «Мир», Том I, 1979, стр. 426-429
  25. Патент GB1538214
  26. *Адамс Р.* "Органические реакции", М.: «Иностранная литература», Сборник 8, 1948, стр.263-287
  27. *R. Adams and G.H. Coleman* Organic Syntheses, Coll. Vol. 1, p.214 (1941)
-

## Часть II. Фенетиламиновый сине-желтый

### 1. Конденсация пипероналя с нитроэтаном. Получение 1-(3,4-метилендиоксифенил)-2- нитропропена

Искомый нитропропен получается в результате конденсации пипероналя с нитроэтаном в присутствии соответствующих катализаторов:



В рамках данной работы исследовались два метода проведения этой реакции.

Первый метод подразумевал использование в качестве катализатора гидроксида натрия (метод Тиле [1-6]). Применение этого метода не привело к получению целевого продукта.

Второй метод – использование в качестве катализаторов аммиака, различных алифатических аминов как в свободном виде, так и в виде солей, в растворителях и без растворителей. Собственно, впервые конденсация нитроэтана и пипероналя для получения соответствующего нитропропена была описана в литературе с применением именно этого метода [7]: " Смесь 4 г пипероналя, 2 г нитроэтана и 4 капель этиламина или амиламина выдерживалась 14 дней ". Указанный выход 80%.

Кроме очевидно доступного аммиака, в рамках данного практикума легкодоступными являются пиперидин и метиламин. Первый образуется в качестве побочного продукта при гидролизе пиперина (см. *Эксперимент 3 главы 1.2.1 части I*), второй – промежуточный продукт при синтезе Фенетиламинового розового (см. *главу 2 части III*) и в рамках этого синтеза делать его все равно придется.

Аммиак в данном случае отпадает. В целом широко используемый для данного типа реакций и легкодоступный ацетат аммония для требуемой нам конденсации согласно литературной информации не подходит [8].

Попытка использования пиперидина дала максимальный выход конечного продукта 39%, что по большому счету неудовлетворительно.

Применение метиламина позволило повысить выход до 72%. Таким образом, метиламин оказался оптимальным катализатором в рамках данного практикума.

Также в качестве референсного катализатора был опробован циклогексиламин (ЦГА) – основание, которое использовал Шульгин при проведении данной реакции [8].

#### 1.1 Попытка получения нитропропена, используя в качестве основания NaOH

Впервые данный метод был описан Тиле [1]. Это двухстадийная реакция. На первой в результате взаимодействия альдегида и нитроалкана в присутствии щелочи получается соответствующее изонитропроизводное в виде соли. На второй стадии в присутствии кислоты происходит перегрупп-

пировка с отщеплением бензильного гидроксила и образованием нитростирена. Детали можно посмотреть, например, в [2-6]. Реакция была интересна тем, что для ее проведения не требуются специфические реактивы (кроме исходных веществ задействуются лишь щелочь, соляная кислота и спирт).

Я сделал несколько попыток провести эту реакцию с нитроэтаном, используя в качестве альдегидов 3-метокси-4-этоксibenзальдегид и пиперональ, пытался варьировать условия реакции, но ни разу целевой продукт мне получить не удалось. Одна из попыток представлена в **Эксперименте 1**. Возможно, реакция сильно чувствительна к условиям проведения. Возможно, с нитроэтаном она вообще не идет. Это косвенно подтверждается информацией из статьи Кневенагеля [7], где говорится, что методом Тиле [1] нитроэтан ни с бензальдегидом, ни с пипероналем не конденсируется, оставляя в качестве продуктов реакции исходные вещества ("*... Durch methylalkoholisches Kali nach der Methode von Thiele (loc. cit.) scheint Nitroäthan nicht mit Aldehyden condensirt zu werden. Wenigstens wurden bei Versuchen mit Benzaldehyd und Piperonal unter Anwendung von etwas mehr als 1 Mol. Alkali bisher stets die Ausgangsmaterialien zurückgewonnen. ...*"). Подобная информация приводится также в [10] ("*... It was found that alcoholic potassium hydroxide gave generally poor results with most substituted benzaldehydes in the reaction with nitromethane and was completely unsuccessful with nitroethane and 1-nitropropane. ...*"). А вот в [8] утверждается, что такую реакцию осуществить можно ("*... The nitrostyrene has been successfully made from the components in cold MeOH, with aqueous NaOH as the base. ...*"). В общем, уверенности в необходимости дальнейших исследований в данном направлении нет.

## 1.2 Использование циклогексиламина

У Шульгина [8] реакция проводится в среде уксусной кислоты. Выход 52%. При повторении методики (**Эксперимент 2**) со значительно меньшей загрузкой выход оказался 43%. В силу низкой эффективности и малой доступности катализатора для данного практикума метод представляет лишь теоретический интерес.

Если работать без растворителя, проводя реакцию при длительном отстаивании при комнатной температуре (аналогично [7]), то выход можно поднять до 72% (**Эксперимент 3**).

## 1.3 Использование пиперидина

Пиперидин в виде основания я пробовал при конденсации 3,4,5-триметоксибензальдегида с нитроэтаном. Реакция проводилась без растворителя в течение 8 часов (ориентируясь на данные, изложенные в [12]) при 90-100°C. Количество нитроэтана по массе в 1.5 раза превышало количество альдегида. Выход оказался 29% для мольного отношения катализатор:альдегид = 0.075 и 27% для мольного отношения 0.30. При проведении реакций использовался пиперидин, полученный гидролизом пиперина (см. **Эксперимент 3 главы 1.2.1 части I**).

В виде уксуснокислой соли пиперидин дал выход 39% при конденсации 0.5 г пипероналя и 0.6 г нитроэтана (в рамках **Эксперимента 5**). Катализатор готовился из 75 мг гидрохлорида пиперидина и 50 мг ацетата натрия. Время проведения реакции 2 часа 20 минут при 80°C.

При проведении реакции с ацетатом пиперидина при комнатной температуре выход составил 29% (**Эксперимент 4**).

## 1.4 Использование метиламина

Согласно литературной информации метиламин в качестве катализатора конденсации по Кневенагелю использовался как в свободном виде [10] (в метанольном растворе), так и в виде солей: карбоната [4], [7] (в этаноле), ацетата [9] (в метаноле) и даже гидрохлорида [11] (в этаноле в присут-

ствии уксусной кислоты). В этом же качестве метиламин также позиционировался, например, на форуме "hyperlab".

Для исследования были выбраны легко получающиеся соли метиламина: ацетат и карбонат. Также был протестирован ацетат этиламина.

Для выбора оптимальных условий был проведен ряд экспериментов на основании общей методики, представленной в **Эксперименте 5**. Результаты приводятся в Таблице 1.

Таблица 1

№	исходная смесь			Катализатор (in situ)				темпера- тура реакции, °C	время реакции, ч:мм	выход, %	t <sub>пл</sub> , °C
				соль амина <sup>b</sup>		Основание <sup>c</sup>					
	пиперо- наль, г	нитро- этан, мл	этанол, мл	формула	масса, мг	формула	масса, мг				
1	0.5	0.35	1.2	MeNH <sub>3</sub> Cl	40	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	30	77	2:10	36	— <sup>d</sup>
2	0.5	0.35	1.0	MeNH <sub>3</sub> Cl	40	NaOAc	40	73	2:10	46	— <sup>d</sup>
3	0.5	0.6	—	MeNH <sub>3</sub> Cl	40	NaOAc	40	80	2:20	72	— <sup>d</sup>
4	5.3	6	—	MeNH <sub>3</sub> Cl	300	NaOAc	250	80	3:10	70	91-94
5 <sup>a</sup>	5.5	7	—	MeNH <sub>3</sub> Cl	500	NaOAc	600	80	2:25	70	92-93.5
6	5.5	6	—	MeNH <sub>3</sub> Cl	300	NaOAc	250	80	2:26	72	93.5-94.5
7	5.5	6	—	MeNH <sub>3</sub> Cl	250	NaOAc	250	80	1:30	65	— <sup>d</sup>
8	2.0	2.2	—	MeNH <sub>3</sub> Cl	100	NaOAc	100	82	2:20	72	94-95
9	1.0	1.2	—	EtNH <sub>3</sub> Cl	50	NaOAc	50	84	2:07	67	93-94.5

<sup>a</sup> соль амина и основание предварительно смешивались и измельчались в ступке, давая очень гигроскопичную массу, которая сразу же переносилась в реакционную смесь

<sup>b</sup> MeNH<sub>3</sub>Cl – метиламина гидрохлорид, EtNH<sub>3</sub>Cl – этиламина гидрохлорид

<sup>c</sup> NaOAc – ацетат натрия

<sup>d</sup> температура плавления не измерялась

В целом на основании экспериментов можно сделать следующие выводы. Оптимально использовать в качестве катализатора ацетат метиламина, приготовленный in situ из гидрохлорида метиламина и ацетата натрия. Небольшие девиации в количестве основания относительно количества соли амина не влияют на выход. Предварительное получение катализатора не улучшает выход (эксперимент № 5 в Таблице 1) На 1 г исходного альдегида можно использовать 50 мг гидрохлорида метиламина. Увеличение количества катализатора не приводит к увеличению выхода (зато, возможно, снижает чистоту конечного продукта).

Реакцию следует проводить без дополнительных растворителей. При добавлении этанола выход значительно падает (эксперименты №1 и №2 в Таблице 1). Увеличение массы нитроэтана более чем на 10% относительно массы пипероналя не приводит к увеличению выхода. Время 2 часа 20 мин вполне достаточно для проведения реакции. Увеличение времени реакции не приводит к увеличению выхода. При проведении реакции в течение 1 часа 30 минут выход явно меньше (эксперимент №7 в Таблице 1). С большой степенью уверенности можно предположить, что реакция нормально протекает в диапазоне 75-90°С.

Представленная в **Эксперименте 5** процедура обработки и выделения конечного продукта была разработана с целью получения продукта с чистотой достаточной для использования в последующих синтезах. Если после проведения синтеза не разбавлять реакционную смесь и дать ей охладиться, то продукт быстро кристаллизуется и полученный кристаллический конгломерат будет содержать в виде включений остатки материнского раствора, которые практически невозможно удалить при последующих промывках, даже после тщательного измельчения. Та же ситуация происходит при разбавлении реакционной смеси водой. Состав для разбавления и промывки (этанол:вода = 5:1 (v:v)) выбран исходя из того, что он практически не растворяет закристаллизовавшийся ниростирен, но прекрасно растворяет и альдегид, и нитроэтан, и маслообразные побочные продукты конденсации. Промывка водой удаляет остатки растворимых в воде солей.

Полная пропись наиболее удачного подхода (эксперимент №6 в Таблице 1) представлена в **Эксперименте 6**.

Ацетат метиламина был успешно использован для получения промежуточных нитростиренов для других красителей, например:

Таблица 2

краситель	альдегид	нитроалкан	выход нитростирена
бирюзовый	3,4,5-триметоксибензальдегид	нитроэтан	71%
бежевый	3-метокси-4,5-метилendiоксибензальдегид	нитроэтан	72%
сиреневый	2,5-диметокси-4-метилбензальдегид	нитрометан	74%
светло-оранжевый	2,5-диметокси-4-(метилтио)бензальдегид	нитрометан	73%

При работе с нитростиренами следует проявлять осторожность – при попадании на кожу смыть этилацетатом или ацетоном. Если нитропропен не предполагается сразу использовать для последующих синтезов, то его следует хранить в плотно закрытой стеклянной таре в морозильнике.

## 1.5 Очистка нитропропена перекристаллизацией из этанола

Чистота полученного по описанному в предыдущей главе методу нитропропена в общем случае достаточна для проведения последующих синтезов. Вещество можно дополнительно очистить, если кристаллизация пошла крупными комками с включениями материнского раствора, или чтобы избавиться, скажем, от незначительного количества пипероналя (убрать запах) и несколько повысить температуру плавления. В любом случае все же желательно не пренебрегать дополнительными очистками вещества, тем более если это не требует больших затрат.

Перекристаллизовать нитропропен можно из разбавленной уксусной кислоты [8], однако сохнет такой продукт довольно долго, что может оказаться не очень удобно. Да и проводить процесс перекристаллизации придется, по-видимому, в несколько итераций, каждый раз отгоняя не слишком приятно пахнущую и не слишком легко летучую уксусную кислоту.

Более удобным растворителем для перекристаллизации нитропропена является этанол. Его использование для перекристаллизации нитропропена продемонстрировано в **Эксперименте 7**.

## 1.6 Получение нитропропена из плохо очищенного альдегида

Иногда при выделении пипероналя может получиться плохо кристаллизующийся, не совсем чистый продукт. В случае если дальнейшая очистка альдегида по каким-либо причинам не желательна (скажем, в силу малого количества вещества), то этот продукт можно непосредственно ввести в реакцию конденсации с нитроэтаном. Получаемый нитропропен – продукт, который можно хорошо очистить с помощью перекристаллизации, к тому же хорошо идентифицируемый, в частности, по цвету, температуре плавления, низкой растворимости в холодном этаноле.

Если предполагается использовать неочищенный альдегид, то нужно быть уверенным, что он не содержит примесей сильнокислого или сильнощелочного характера и в достаточной степени обезвожен. В большинстве случаев раствор альдегида в подходящем растворителе можно промыть насыщенным раствором NaCl до нейтральной реакции, высушить безводным сульфатом магния (или натрия), после чего удалить растворитель. При этом можно не стараться полностью удалить остатки растворителя, но и оставлять много растворителя также не следует.

Я столкнулся с проблемой плохо очищенного пипероналя при синтезе его из бензодиоксила, N-метилформанилида и хлорокиси фосфора (см. **Эксперимент 3 главы 2.2.4 части I**). После очи-

стки через бисульфитное производное получился продукт, который при комнатной температуре представлял собой некристаллизующееся масло. Это масло было использовано для конденсации с нитроэтаном (**Эксперимент 8**). В качестве катализатора применялся ЦГА. Разумеется, для конденсации с неочищенным альдегидом можно использовать любую из рассмотренных методик.

## 1.7 Экспериментальная часть

### *Эксперимент 1. Попытка получения нитропропена в метаноле используя в качестве основания водный NaOH (выход 0%)*

1.665 г (11.1 ммоль) пипероналя растворялось в смеси 0.813 г (10.6 ммоль) нитроэтана и 5 мл метанола. Полученный раствор охлаждался до  $-1^{\circ}\text{C}$  и к нему порциями по 0.2 мл добавлялся холодный раствор 0.468 г 95% NaOH (11.1 ммоль) в 2 мл воды. Температура при добавлении не превышала  $5^{\circ}\text{C}$ . После добавления около половины объема щелочи, начал выпадать осадок. Полученная смесь выдерживалась еще 50 мин при температуре  $1-5^{\circ}\text{C}$ . После этого добавлялось 11 мл ледяной воды. Смесь снова охлаждалась до  $5^{\circ}\text{C}$  и выливалась при перемешивании в 11 мл 2М раствора соляной кислоты, охлажденного до  $-2^{\circ}\text{C}$ . Смесь некоторое время перемешивалась, осадок отфильтровывался и сушился на воздухе. Масса полученного светло-желтого осадка около 1.7 г. Температура плавления меньше  $40^{\circ}\text{C}$ . Перекристаллизация из 5 мл ИПС дала 1.135 г вещества с аналогичной температурой плавления. Полученное вещество перегонялось с водяным паром. Из дистиллята было выделено 1.083 г исходного альдегида.

### *Эксперимент 2. Использование в качестве основания ЦГА в среде уксусной кислоты (выход 43%)*

1.083 г пипероналя смешивалось с 1.2 мл нитроэтана, 5.8 мл уксусной кислоты и 1 мл циклогексиламина (ЦГА). Смесь перемешивалась при температуре около  $100^{\circ}\text{C}$  в течение 7 часов. Отстаивалась при комнатной температуре еще 7 часов. Добавлялся 1 мл воды, после чего почти сразу начинали выпадать игольчатые кристаллы. Смесь оставлялась в холодильнике на 12 часов. Комки раздавливались шпателем, смесь фильтровалась и промывалась 6 мл смеси уксусной кислоты и воды (1:1). После сушки получено 0.41 г желтых кристаллов с т. пл.  $93-94^{\circ}\text{C}$  (в [2] до перекристаллизации указана т. пл.  $93-94^{\circ}\text{C}$ ).

Материнский раствор был объединен с промывочными фракциями и помещался в холодильник. На следующий день осадок отфильтровывался и промывался 5 мл холодной смеси уксусной кислоты и воды (1:1) и затем 6 мл воды. После сушки дополнительно получено 0.17 г вещества с температурой плавления  $93-94^{\circ}\text{C}$ .

Объединенные материнский раствор и промывочные фракции дали еще некоторое количество осадка, который оказался слегка липким. Промывка смесью уксусной кислоты и воды (1:1) оставляла массу липкой. Дополнительная промывка и растирание осадка с двумя маленькими порциями ИПС дала кристаллический осадок коричнево-оранжевого цвета. После сушки получено 0.06 г вещества с температурой плавления  $91-92^{\circ}\text{C}$ .

Таким образом, общий выход составил 0.64 г (43%).

### *Эксперимент 3. Использование в качестве основания ЦГА без растворителя при отстаивании при комнатной температуре (выход 72%)*

К 2.4 г пипероналя добавлялось 1.2 мл нитроэтана. После полного растворения добавлялось 125 мкл (5 капель) циклогексиламина. Колба закрывалась, оборачивалась фольгой для светоизоляции и оставлялась при комнатной температуре на 24 дня.

В результате получилось неоднородное темно-красно-оранжевое вещество с небольшим количеством жидкой фазы. Добавлялось 3 мл смеси 10 мл уксусной кислоты и 6 мл воды. Осадок растирался шпателем, смесь фильтровалась. Осадок промывался оставшимся количеством разбавленной уксусной кислоты и в конце смесью 7 мл этанола и 8 мл воды.

Получился красно-коричневый осадок, который несколько размягчался при 40 °С (по виду это напоминало, как будто кристаллы, не плавясь, начинают слипаться). Запах исходного альдегида почти не угадывался. После сушки получилось 2.4 г (72%) рыжих кристаллов. Температура плавления отдельно взятых крупных кристаллов составила 96-98°C.

Полученный продукт, очевидно, требует дополнительной очистки.

### *Эксперимент 4. Использование в качестве основания ацетата пиперидина без растворителя при отстаивании при комнатной температуре (выход 29%)*

К 0.45 мл нитроэтана добавлялось 75 мг гидрохлорида пиперидина и 50 мг безводного ацетата натрия. Смесь нагревалась горячей водой, но осадок, похоже, не растворился. Добавлялось 0.85 г пипероналя. Смесь нагревалась горячей водой. При этом твердая фаза почти полностью растворилась. Цвет раствора стал похож на цвет некрепкого чая. Смесь оставлялась в закрытой и обернутой фольгой колбе при комнатной температуре на 21 день.

Добавлялось 2.5 мл смеси 1 мл воды и 5 мл этанола, смесь перемешивалась и отстаивалась вначале в холодильнике, затем в морозильнике. Осадок отфильтровывался и промывался остатком разбавленного этанола. Получилось 0.34 г (29%) кристаллов с температурой плавления 94-96°C. Перекристаллизация из 3 мл этанола дала 0.24 г игольчатых кристаллов с температурой плавления 98-98.5°C.

### *Эксперимент 5. Типовая методика исследования конденсации*

В указанное (таблица 1) количество нитроэтана или его смеси с этанолом (для подходов №1 и №2 в таблице 1) добавлялось требуемое количество соли амина и измельченное безводное основание. После этого добавлялся альдегид. В колбу помещался термометр и смесь нагревалась при перемешивании и указанной температуре в течение требуемого времени.

В еще горячую реакционную смесь добавлялась смесь этанол:вода = 5:1 (v:v) из расчета на 1 г исходного альдегида около 2 мл разбавленного этанола. Смесь перемешивалась шпателем до начала кристаллизации, которая обычно происходила через несколько секунд после разбавления. После отстаивания 20 минут при комнатной температуре осадок отфильтровывался, промывался на фильтре таким же количеством разбавленного этанола, двумя порциями воды (из расчета на 1 г исходного альдегида около 2 мл воды) и снова разбавленным этанолом. Полученное вещество сушилось на воздухе.

Полученный таким образом нитропропен может иметь несильный запах пипероналя. От следов альдегида можно избавиться дополнительной перекристаллизацией из этанола, как будет показано в **Эксперименте 7**.

### *Эксперимент 6. Использование в качестве основания ацетата метиламина (выход 72%)*

К 6 мл нитроэтана добавлялось последовательно 0.3 г гидрохлорида метиламина, 0.25 г тщательно измельченного в ступке безводного ацетата натрия и 5.5 г пипероналя. Смесь перемешивалась при 80°C в течение 2 часов 26 минут. В еще горячую реакционную смесь при перемешивании шпателем добавлялась смесь 10 мл этанола и 2 мл воды. Смесь охлаждалась холодной водой, отстаивалась 20 мин при комнатной температуре, осадок отфильтровывался и последовательно промывался<sup>1</sup> смесью 10 мл этанола и 2 мл воды, двумя порциями воды по 10 мл и еще раз смесью 10 мл этанола и 2 мл воды. После сушки на воздухе было получено 5.5 г вещества (72%) с температурой плавления 93.5-94.5°C.

#### Примечания

<sup>1</sup> Взмучивался на фильтре и некоторое время перемешивался шпателем с последующим отфильтровыванием жидкой фазы.

### *Эксперимент 7. Очистка нитропропена перекристаллизацией из этанола*

18.9 г неочищенного нитропропена (собран от нескольких разных экспериментов) помещалось в 170 мл этанола<sup>1</sup>. Смесь доводилась до несильного кипения, при этом весь нитропропен растворялся<sup>2</sup>. Смесь охлаждалась до комнатной температуры, отстаивалась несколько часов в холодильнике, выпавшее вещество отфильтровывалось и промывалось на фильтре двумя порциями этанола по 30 мл каждая. После сушки на воздухе получено 17.4 г крупных игольчатых кристаллов с температурой плавления 95-95.5°C. Объединенный материнский раствор и промывочные фракции упаривались в перегонном аппарате до того момента, когда капли стекающего дистиллята стали окрашены в желтый цвет (вероятно, началась перегонка нитропропена с паром). Остаток в исходной колбе (объем остатка около 30 мл) охлаждался и отстаивался, давая в осадок второй кроп кристаллов массой 1.1 г с температурой плавления 94.5-95°C. Всего в сумме получилось 18.5 г очищенного продукта. Полученное вещество дало один пик на ТСХ (СГ, бензол, Rf 0.72).

#### Примечания

<sup>1</sup> Если для перекристаллизации используется этанол с концентрацией ниже 94%, то это количество, возможно, придется увеличить, чтобы нитропропен растворился полностью.

<sup>2</sup> После того как весь нитропропен растворится, может остаться незначительно количество нерастворимого осадка. Чаще всего это пылинки или остатки бумажных волокон, которые попали в продукт, например, при сушке на бумаге. По крайней мере, в моих экспериментах было именно так. В случае если нерастворимого осадка мало, фильтровать или декантировать раствор не целесообразно. Если по каким-либо причинам осадка много или не устраивает даже малое его количество, то раствор можно попробовать профильтровать. Не следует фильтровать горячий раствор через бумажный фильтр: он сразу забьется кристаллизующимся продуктом. Даже при фильтровании через горячий стеклянный фильтр Шотта начинается кристаллизация, фильтр забивается, а

процедура очистки превращается, мягко говоря, в неприятное времяпрепровождение. Если осадок лежит на дне, можно декантировать верхний слой жидкости, а нижний разбавить спиртом и профильтровать. Объединенные растворы перед кристаллизацией нужно будет упарить до исходного объема. Для упрощения процедуры можно сразу фильтровать разбавленные растворы нитропропена с последующей концентрацией фильтрата.

### **Эксперимент 8. Получение нитропропена из плохо очищенного альдегида**

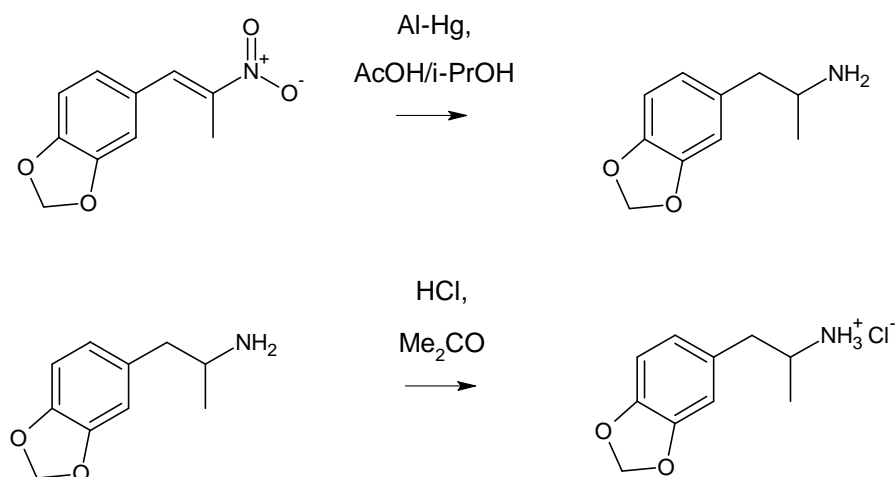
4 г содержащего альдегид масла смешивалось с 5 мл нитроэтана, 28 мл уксусной кислоты и 3.5 мл ЦГА. Смесь выдерживалась при 100°C в течение 6.5 часов. Добавлялось 5 мл воды и смесь оставлялась в холодильнике на 10 часов (осадок начинал выпадать после первого получаса). Осадок (кроп 1, рыжее кристаллическое вещество) отфильтровывался и промывался смесью 5 мл уксусной кислоты и 7 мл воды. Промывочные фракции объединялись с материнским раствором. Осадок дополнительно промывался двумя порциями воды по 6 мл, которые отбрасывались. К материнскому раствору добавлялось 15 мл воды и он оставлялся в холодильнике на 20 мин. Осадок (кроп 2) отфильтровывался и промывался смесью 4 мл уксусной кислоты и 6 мл воды. Промывочные фракции объединялись с материнским раствором. Осадок на фильтре дополнительно промывался смесью 2 мл уксусной кислоты и 5 мл воды и в конце двумя порциями воды по 10 мл. К материнскому раствору добавлялось 5 мл воды и полученная мутная смесь оставлялась в холодильнике. Через 30 мин мутный раствор фильтровался, давая в осадке малое количество темно-рыжего вещества (кроп 3), которое промывалось смесью 3 мл уксусной кислоты и 2 мл воды и затем двумя порциями воды по 5 мл. Дополнительно разбавление материнского раствора водой приводило лишь к выделению темно-красного масла.

После сушки на воздухе масса 1-го кропа составила 0.69 г, 2-го кропа составила 1.00 г, 3-го кропа 0.03 г. В сумме получилось 1.72 г нитропропена.

## **2. Восстановление 1-(3,4-метилendioксифенил)-2-нитропропена. Получение 1-(3,4-метилendioксифенил)пропан-2-амина**

За основу взята методика [13]. Алюминиевая стружка заменяется кулинарной фольгой. Во всех экспериментах использовалась пищевая фольга толщиной 9 мкм. Для удобства работы фольгу можно перевести в гранулированную форму с помощью бытовой ножевой электрокофемолки (см. *примечание 2 к Эксперименту 1*).

Реакция проводится в смеси уксусной кислоты и изопропанола. Принципиально изопропанол можно заменить этанолом, однако это может усложнить выделение конечного продукта. Уксусную кислоту можно применять ледяную (т.е. безводную), а можно в виде 70%-го водного раствора, т.е. пищевую уксусную эссенцию. Выход при этом не страдает.



Реакцию можно проводить двумя разными способами. В первом вначале готовится амальгамированная фольга и затем к ней добавляется раствор или суспензия нитропропена в смеси уксусной кислоты и изопропанола. Во втором амальгамирование производится непосредственно в реакционной смеси. Т.е. готовится смесь кусочков или гранул алюминиевой фольги, уксусной кислоты, изопропанола и нитростирена и к ней добавляется раствор соли ртути. Второй метод технологически более удобен.

Реакция очень бурная. Для ее проведения требуется колба достаточной вместимости. При использовании для реакции до одного грамма нитропропена можно ограничиться колбой объемом 250 мл. При количестве нитропропена от 1 до 3 граммов используется колба объемом 500 мл. При количестве 3-5 г объем колбы следует увеличить до 1 л.

Колба должна быть оборудована эффективным обратным холодильником с достаточно большим внутренним диаметром. Перемешивания смесь не требует: достаточно периодического взбалтывания. Когда реакция становится слишком бурной, реакционная колба временно помещается в баню с холодной водой при взбалтывании.

Реакция проходит в течение первых 10-15 минут. Часть изопропанола в процессе реакции может испариться (при очень бурном протекании реакции обратный холодильник может не справиться). Объем реакционной смеси при этом значительно снижается и она становится густой. В этом случае после окончания бурной фазы потребуется добавить в смесь изопропанол. После дополнительного отстаивания к смеси добавляется крепкий раствор  $\text{NaOH}$  для растворения избытка алюминия. При этом смесь разделяется на две фазы. Верхняя содержит изопропанол и целевое вещество, нижняя – водная фаза, содержащая ацетат, алюминат и гидроксид натрия, равно как и нерастворенную взвесь гидроокиси алюминия. Верхняя фаза отделяется, водная фаза дополнительно несколько раз экстрагируется изопропанолом (слои, как правило, хорошо разделяются). При использовании для проведения реакции сравнительно больших количеств уксусной кислоты водная фаза может содержать кристаллический осадок ацетата натрия. Его нужно растворить, добавляя для этого минимально необходимое количество воды.

Объединенные изопропанольные вытяжки упариваются до небольшого объема в обычном перегонном аппарате при атмосферном давлении. В конце может выпасть кристаллический осадок (вероятно, ацетат натрия). Остаток растворяется в разбавленной соляной кислоте. Полученный раствор тщательно промывается пятью порциями хлористого метилена. Здесь хлористый метилен можно заменить, например, дихлорэтаном, эфиром или этилацетатом (два последних легче воды). Разделение фаз хорошее.

Водная фаза подщелачивается раствором  $\text{NaOH}$ . Щелочь следует добавлять до уверенной сильнощелочной реакции ( $\text{pH} \sim 12$ ) по универсальной индикаторной бумаге. При этом крайне не рекомендуется добавлять большой избыток щелочи, особенно при использовании для дальнейшей экстракции хлорсодержащих растворителей и этилацетата (см. **примечание 12 к Эксперименту 1**

*текущей главы и примечание 3 к Эксперименту 1 главы 1.1 части III*). В противном случае процесс разделения слоев может оказаться весьма трудоемким.

Полученная белая мутная смесь экстрагируется подходящим растворителем. Лучше всего использовать хлористый метилен. Худший из опробованных вариантов – этилацетат (может давать плохо разделяемые фазы: см. *Эксперимент 4 главы 2 части III*). После экстракции растворитель сушится прокаленным сульфатом магния. При использовании растворителей, адсорбирующих относительно много воды (например, эфира или этилацетата) сушку необходимо проводить в несколько стадий.

После сушки раствор фильтруется и упаривается вначале при атмосферном давлении и в конце (оптимально) в вакууме при нагреве на водяной бане.

Оставшееся желтоватое масло растворяется в безводном ацетоне и нейтрализуется концентрированной соляной кислотой до уверенной кислой реакции ( $\text{pH} \leq 3$ ) по универсальной индикаторной бумаге. Здесь следует иметь в виду, что наличие воды в кристаллизационном растворе затрудняет процесс кристаллизации и усложняет процесс выделения продукта. Поэтому кислоту желательно применять с концентрацией не ниже 33%, а если есть возможность, использовать кислоту, насыщенную хлороводородом (если концентрированная соляная кислота готовится самостоятельно – см. главу 3.3.2 части IV, то сделать насыщенную кислоту довольно легко). Избыток кислоты вреден: он не только затрудняет процесс кристаллизации из-за избытка воды, но и может приводить к частичному разложению продукта (возможно, за счет деградации метиленового мостика). Кристаллизация из ацетона более удобна и более эффективна, чем из смеси ИПС-эфир (использовалась в [8]), особенно если работа ведется с малым количеством вещества.

Кристаллизационный раствор следует оставить в закрытом сосуде на отстаивание на время порядка 12 часов желательно в холодном месте (в холодильнике). Таким образом получается первый кроп кристаллов. Для более полного выделения продукта маточный раствор упаривается, остаток разбавляется ацетоном и снова оставляется на кристаллизацию. Выход продукта составляет порядка 60-70% от теоретического.

Для дополнительной очистки продукт можно растворить в изопропанолe (берется около 7-8 мл ИПС на 1 г продукта), после чего разбавить полученный раствор ацетоном (из расчета 25-30 мл на 1 г продукта). Для завершения кристаллизации полученная смесь выдерживается 12 часов в холодильнике. Потери при такой перекристаллизации составляют порядка 7-8%.

Данную реакцию можно проводить для восстановления как нитропропенов, так и нитростиренов, например:

Таблица 3

краситель	исходное вещество	выход амина*
Сине-желтый	1-(3,4-метилendioксифенил)-2-нитропропен	67%
Бирюзовый	1-(3,4,5-триметоксифенил)-2-нитропропен	70%
Бежевый	1-(3-метокси-4,5-метилendioксифенил)-2-нитропропен	61%
Сиреневый	1-(2,5-диметокси-4-метилфенил)-2-нитростирен	40%
Светло-оранжевый	1-(2,5-диметокси-4-(метилтио)бензальдегид)-2-нитростирен	42%

\*в виде гидрохлорида

Нитростирены в общем случае дают меньший выход, чем нитропропены.

### Соотношения реагентов

Восстановление молекулы нитропропена в амин требует 8 атомов водорода. Это количество эквивалентно использованию 0.072 г алюминия и 0.48 г уксусной кислоты на 1 ммоль нитропропена. Я пробовал варьировать количество алюминия в пределах 0.20-0.37 грамм на 1 ммоль нитропропена (нитростирена). Заметного влияния на выход замечено не было, но поскольку алюминиевая фольга

не дефицитна, возникает искушение положить ее побольше. Делать этого не нужно, чтобы не усложнять процесс дальнейшей обработки. Для определенности можно взять количество алюминия примерно **0.27 г/ммоль**. Количество уксусной кислоты я варьировал в пределах 0.72-1.34 грамм на 1 ммоль нитропропена. Здесь оптимальнее будет использовать примерно **1 грамм 100% уксусной кислоты** или **1.4 грамма 70% уксусной кислоты** на 1 ммоль нитропропена (нитростирена).

Соотношение объемов изопропанола и уксусной кислоты выбиралось как **2:1**.

Для нейтрализации смеси после проведения реакции и для растворения остатков алюминия применяется водный раствор натриевой щелочи. Требуемую массу NaOH можно принять в соответствии со следующей формулой:  $M_{\text{NaOH}} = 2M_{\text{Al}} + M_{\text{AcOH}}$ . Т.е. для расчета массы натриевой щелочи берем двойную массу исходного алюминия в сумме с исходной массой уксусной кислоты (в пересчете на безводную кислоту). Количество воды для растворения щелочи оценивается исходя из минимума необходимого для растворения образующегося при нейтрализации ацетата натрия. Учитывая, что растворимость ацетата натрия около 50 г на 100 мл при 25°C, требуется **2.75 г** воды на 1 грамм исходной безводной уксусной кислоты или **1.63 г** воды на 1 грамм исходной 70%-й уксусной кислоты.

В **Эксперименте 1** представлена наиболее общая методика, использующая в качестве источника уксусной кислоты пищевую уксусную эссенцию. В **Эксперименте 2** представлена обработка, в результате которой после нейтрализации получается гранулированный осадок окиси алюминия. Принципиальных преимуществ это не дает. В **Эксперименте 3** вместо изопропанола использовался этанол. Выход оказался уменьшенным. Это пробный эксперимент. Для перехода на этанол желательно провести ряд дополнительных исследований, чтобы упростить процедуру выделения конечного продукта и улучшить выход.

Интересно было бы уйти от использования токсичной ртути. Попытка замены ртути на серебро и медь оказалась безуспешной. К смеси 2.1 г алюминиевой фольги, 1.7 г 1-(3,4,5-триметоксифенил)-2-нитропропена, 8 мл уксусной кислоты и 20 мл изопропанола последовательно добавлялись растворы 0.1 г AgNO<sub>3</sub>, 0.3 г CuSO<sub>4</sub>, 0.3 г AgNO<sub>3</sub>. Реакции не наблюдалось. Довольно бурная реакция началась после добавления 1 мл конц. соляной кислоты. Однако выход целевого продукта после выделения оказался очень мал – всего полтора процента.

В [14] приводится странная методика, в которой восстановление оксимов до соответствующих аминов производится водным хлоридом олова (II) в спиртовой среде. Будь эта методика рабочей, было бы чудесно. Но, во-первых, она косвенным образом противоречит данным Вармы [15], согласно которым восстановление нитростиренов хлоридом олова в спиртовой среде приводит с выходом до 90% к α-алкоксиоксима и дальнейшее восстановление до аминов не происходит, несмотря на избыток восстановителя. Во-вторых, сама структура статьи и текст методики тоже оставляют ряд вопросов. Например, в конце статьи приведен список из 20 источников, ни на один из которых в статье нет ссылок. Да и содержание этих источников, как мне показалось, слабо коррелирует с темой статьи. Я не поленился повторить эту методику, для чего кипятил 1 час с обратным холодильником оксим, полученный из 0.60 г 1-(3,4-метилendioксифенил)-2-нитропропена, с 10 мл этанола и 2.0 г двухводного хлорида олова (II). В результате было выделено лишь исходное вещество (по данным ТСХ) без заметных количеств амина.

### **Эксперимент 1. Восстановление амальгамой алюминия в среде изопропанола и водной уксусной кислоты (выход 64%)**

**В круглодонную колбу объемом 250 мл<sup>1</sup> загружалось 1.30 г гранулированной алюминиевой фольги<sup>2</sup>. Последовательно добавлялось 1.009 г 1-(3,4-метилendioксифенил)-2-нитропропена, 14 мл изопропанола и 7.0 г 70%-й уксусной кислоты<sup>3</sup>. Смесь перемешивалась стеклянной палочкой до полного смачивания фольги и гомогенизации нитропропена. Далее добавлялось 26 мг одноводного нитрата ртути<sup>4</sup>. Сразу после этого смесь тщательно и по воз-**

возможности быстро перемешивалась стеклянной палочкой в течение около полуминуты. После этого устанавливался обратный холодильник и колба несильно взбалтывалась до начала кипения смеси, которое началось примерно через 3 минуты<sup>5</sup>. Смесь кипела довольно сильно, но пена не поднималась выше половины объема колбы. Внешнее охлаждение не использовалось. На 7-й минуте после добавления нитрата ртути реакция начала стихать и практически прекратилась на 15-й минуте. Далее смесь отстаивалась 30 минут. В колбе – серая масса с включением непрореагировавших гранул алюминия. К этой массе добавлялся раствор 8.0 г NaOH в 11.3 г воды. Без промедления устанавливался обратный холодильник и смесь встряхивалась. Реакция бурная, практически заканчивалась через 5 минут. Смесь отстаивалась 45 минут при периодическом взбалтывании. На этом этапе смесь представляла собой две фазы: нижняя непрозрачная серая и верхняя прозрачная желтоватая. Верхняя фаза декантировалась (её объем составил 12 мл) – она содержит основное количество продукта реакции. Нижняя фаза трижды экстрагировалась изопропанолом порциями по 10 мл каждая. Разделение фаз было довольно небыстрым – каждый раз требовалось время порядка 30 минут. Все четыре вытяжки объединялись и фильтровались<sup>6</sup>. Получался желтый мутноватый раствор. Он упаривался на масляной бане и в конце в вакууме водоструйного насоса при взбалтывании. Остаток – желтая кристаллическая масса<sup>7</sup>. К ней добавлялось 30 мл воды. К полученному желтоватому непрозрачному мутному раствору добавлялась смесь 3 г конц. соляной кислоты и 3 мл воды. Полученный раствор промывался пятью порциями хлористого метилена (20 + 10 + 5 + 5 + 5 мл)<sup>8,9</sup>. К полученной водной фазе добавлялся раствор 1.5 г NaOH в 10 мл воды<sup>10</sup>. Полученная смесь экстрагировалась тремя порциями хлористого метилена (15 + 10 + 10 мл)<sup>11,12</sup>. Объединенные органические вытяжки сушились прокаленным  $MgSO_4$ <sup>13</sup>, отфильтровывались от осушителя<sup>14</sup>, упаривались на водяной бане (в конце вакууме водоструйного насоса<sup>15</sup>), давая в остатке 0.76 г желтого масла. Полученное масло растворялось в 15 мл безводного ацетона<sup>16</sup> и нейтрализовалось конц. соляной кислотой (всего 0.60 г)<sup>17</sup>. Кристаллизация продукта начиналась уже через 1 минуту. Кристаллизационная смесь отстаивалась 2 часа при комнатной температуре и затем 12 часов в холодильнике<sup>18</sup>. После фильтрации, промывки ацетоном и сушки было получено 395 мг белоснежного кристаллического вещества (кроп 1) с т. пл. 191-193°C<sup>19</sup>. Фильтрат, объединенный с промывочными фракциями, упаривался до объема 5 мл, отстаивался полчаса при комнатной температуре, затем в морозильнике в течение 1 часа<sup>20</sup>. После фильтрации, промывки ацетоном и сушки получено 74 мг белого кристаллического вещества (кроп 2). Фильтрат, объединенный с промывочными фракциями, упаривался до коричневого масла, добавлялась затравка. Смесь отстаивалась 3 часа, получалась полутвердая коричневая масса (массой 0.36 г). К ней добавлялось 5 мл ацетона. Смесь тщательно перемешивалась и в ней раздавливались комки до получения равномерной суспензии. После фильтрации, промывки ацетоном и сушки получилось 205 мг слегка бежеватого кристаллического вещества (кроп 3). Выход по трем кропам 674 мг (64.1%).

Для очистки кропы 2 и 3 объединялись и растворялись при несильном кипении в 2 мл изопропанола (на полное растворение ушло несколько минут). К полученному раствору добавлялось 7.5 мл ацетона<sup>21</sup>. Смесь 1 час отстаива-

**лась при комнатной температуре и 12 часов в холодильнике. После фильтрации, промывки ацетоном и сушки получилось 230 мг белого вещества с т. пл. 190-192.5°C. Таким образом, в сумме было получено 625 мг (59.5%) целевого продукта.**

### Примечания

<sup>1</sup> Реакция восстановления может протекать очень бурно. Требуется корректный выбор объема колбы. При увеличении загрузки нитропропена до 1-3 граммов следует использовать колбу объемом 500 мл. При увеличении загрузки до 3-5 г объем колбы следует увеличить до 1 л.

<sup>2</sup> Разумеется, фольгу можно использовать в виде кусочков площадью около 1 см<sup>2</sup>, просто порвав фольгу руками. Однако значительно удобнее перевести фольгу в гранулированную форму. Это позволит уменьшить общий объем смеси и улучшить её гомогенизацию. Для перевода фольги в гранулированную форму производится измельчение фольги руками на небольшие кусочки (не более 5x5 см<sup>2</sup>), после чего они помещаются в кофемолку (разумеется с измельчителем ножевого типа) и измельчаются, давая гранулы скомканной фольги. По мере измельчения – не вынимая полученные гранулы, пока не заполнится все пространство – добавляются новые куски фольги. Перемалывание продолжают до получения гранул величиной около 3 мм.

В реакции использовалась фольга толщиной 9 мкм (удельная плотность около 24 г/м<sup>2</sup>).

<sup>3</sup> Использовалась обычная пищевая уксусная эссенция из продуктового магазина.

<sup>4</sup> Очевидно, можно использовать любую водорастворимую соль ртути. Можно использовать нитрат ртути, приготовленный по прописи **главы 3.5.1 части IV**.

Перебарщивать с количеством не стоит: выход от этого лучше не будет, а вот ядовитой ртути в смеси поприбавится. Больше 30 мг брать не стоит.

Следует заметить, что летальная доза водорастворимых солей ртути для перорального приема составляет около 0.2 г. Эта величина варьируется в большую или меньшую сторону в зависимости от массы тела и других физиологических факторов. Ртуть и ее соли проникают через неповрежденную кожу. Симптомы отравления можно получить уже начиная с 1 мг. Кроме этого, ртуть имеет свойство накапливаться в организме со всеми вытекающими отсюда последствиями.

<sup>5</sup> Вначале смесь около минуты-полторы остается холодной. Через примерно две с половиной минуты, считая от момента добавления нитрата ртути, на ощупь чувствуется начало разогрева смеси. Еще через минуту смесь начинает кипеть.

<sup>6</sup> Здесь для фильтрации удобен мелкопористый фильтр Шотта.

<sup>7</sup> В основном состоит из ацетата натрия.

<sup>8</sup> На этом этапе важно устранить большую часть нерастворимых в воде примесей. Подойдет почти любой несмешивающийся с водой растворитель (эфир, бензол, толуол, хлороформ, дихлорэтан и т.п.) исключая неполярные растворители (бензин, гексан, петролейный эфир и т.п.). Также под вопросом остается эффективность этилацетата (см. **Эксперимент 4 главы 2 части III**).

<sup>9</sup> Фазы разделяются хорошо.

<sup>10</sup> В результате добавления щелочи должен получиться сильнощелочной раствор. Требуется контроль с помощью, например, универсальной индикаторной бумаги. В данном случае pH > 10 был после добавления первых 7 мл раствора щелочи (в пересчете соответствует около 1 г NaOH). Однако большой избыток щелочи не рекомендуется, т.к. способствует образованию трудно разделяемых эмульсий при последующих экстракциях.

<sup>11</sup> Можно использовать те же растворители, что и для промывки (см. примечание 8), однако желательно, чтобы растворитель был низкокипящим (если, конечно, в наличии нет ротаторного вакуум-испарителя) и мало адсорбировал воду. Т.е. фактически из доступных в быту растворителей хорошо подходит только хлористый метилен. Можно использовать более высококипящий дихлорэтан. При использовании диэтилового эфира вытяжки следует более тщательно сушить из-за относительно высокой склонности к адсорбции воды (около 1 грамма на 100 мл). Под вопросом остается применимость этилацетата (см. **Эксперимент 4 главы 2 части III**).

<sup>12</sup> Разделение фаз при экстракции – основная проблема этой стадии. Иногда оно проходит без проблем, однако чаще всего разделение фаз с той или иной степенью тяжести затруднено. Наиболее сильно эта проблема выражена при использовании для экстракции этилацетата, в меньшей степени – при использовании эфира.

Иногда помогает оставить смесь на отстаивание на время порядка получаса с периодическим разбиванием изолированных шариков растворителя металлической проволокой. Если это не

помогает, действенным способом является фильтрация смеси на воронке Бюхнера или в крайнем случае через мелкопористый фильтр Шотта.

Чтобы попытаться избежать этих проблем первую по счету экстракцию следует проводить при встряхивании без ажиотажа – не нужно добиваться, чтобы водная фаза стала полностью прозрачной, следует лишь экстрагировать явно выпавшее масло. Последующие две экстракции можно проводить уже при более энергичном встряхивании.

<sup>13</sup> Сушить требуется тщательно, т.к. наличие воды в конечном продукте усложняет процесс его кристаллизации. Для хлористого метилена сушка проводится в 2 стадии. На первой устраняются капельки воды, попавшие в органическую фазу. Далее экстракт декантируется с осадка и добавляется новая порция осушителя. Для сушки можно оставить смесь на несколько часов. При использовании эфира или этилацетата может потребоваться увеличить количество стадий осушения.

<sup>14</sup> Следует иметь ввиду, что на протяжении обработки органической фракции должна быть хотя бы одна "полновесная" фильтрация, чтобы исключить вероятность попадания частичек окиси алюминия, образующихся в основной реакции, в конечный продукт. Эти частички содержат ртуть! Возможно это излишняя мера предосторожности, но для улавливания возможных остатков ртути можно было бы вместе с осушителем добавить порошок меди или тонкую медную проволоку, или хотя бы кусочки алюминиевой фольги (поверхность металла нужно обезжирить ацетоном, медь слегка подтравить в азотной кислоте и промыть ацетоном).

<sup>15</sup> Следы органического растворителя не должны, по идее, помешать дальнейшей кристаллизации. И можно было бы ограничиться упариванием на воздухе, тем более что соединение относительно устойчиво и кратковременный нагрев на воздухе, вероятно, сильно не повредит. Тем не менее предпочтительно упаривание в вакууме. Это связано с несколькими причинами. Во-первых, таким образом можно попытаться избавиться от остатков воды, которые могут находиться в растворе из-за нерадивого осушения. Это особенно актуально, если для экстракции применялся диэтиловый эфир или этилацетат. Во-вторых, удаляются легколетучие основания, которые могли остаться в растворе: аммиак или метиламин (если проводилось восстановительное аминирование – см. **главу 2 части 3**). Сам процесс упаривания весьма быстрый – колбу с раствором аккуратно покачивают круговыми движениями, периодически опуская ее в масляную или водяную баню с температурой около 80-90°C и следя, чтобы растворитель выкипал не слишком бурно.

Если нет водоструйного насоса и приходится упаривать на воздухе, то температуру бани желательно не повышать выше 120°C.

И в любом случае, если есть возможность перегнать полученное основание в вакууме, не стоит этим пренебрегать (условия перегонки см. [8]). На всякий случай напомним, что перегонку в вакууме следует проводить с капилляром.

<sup>16</sup> Ацетон должен быть чистым и обязательно обезвоженным. Следы воды, конечно, не мешают, но большие количества могут привести к тому, что кристаллизации не будет. Это особенно следует иметь в виду в случае "непонятно-откуда-взявшегося" ацетона. Про очистку ацетона см. **главу 1.4 части IV**.

<sup>17</sup> Следует по возможности точно выдержать необходимое для нейтрализации количество соляной кислоты. Для этого кислота добавляется небольшими порциями. После добавления каждой порции контролируется кислотность по универсальной индикаторной бумаге. После того как кислотность раствора станет близкой к нейтральной, осторожно добавляются крохотные порции кислоты, пока раствор не станет лишь слегка кислым (pH около 2-3). На этом подкисление заканчивается. Если раствор окажется несколько переокисленным, то тоже по большому счету ничего страшного, хотя выход может и уменьшится.

<sup>18</sup> Здесь и далее для холодильника температура 5-9°C.

<sup>19</sup> Лит. [8] 187-188°C.

<sup>20</sup> Здесь и далее для морозильника температура –18°C.

<sup>21</sup> В случае необходимости полученный раствор можно подогреть и быстро профильтровать через фильтр Шотта.

## *Эксперимент 2. Восстановление амальгамой алюминия в среде изопропанола и уксусной кислоты (выход 67%)*

1.05 г 3,4-метилендиоксифенил-2-нитропропена помещалось в 3.5 мл безводной уксусной кислоты. К полученной суспензии добавлялось 5 мл ИПС. Смесь нагревалась горячей водой<sup>1</sup>.

В колбу объемом 100 мл<sup>2</sup> помещался 1 г измельченной на небольшие кусочки алюминиевой фольги (использовалась фольга толщиной 9 мкм). Добавлялось около 30 мл воды и на кончике шпателя нитрат ртути (II)<sup>3</sup>, смесь взбалтывалась. Через некоторое время смесь начала становиться мутной, алюминий становился серым, начинал образовываться серый шлам и началось выделение пузырьков газа (водорода). На этом этапе вода сливалась, алюминий дважды промывался водой<sup>4</sup> и в один прием добавлялась приготовленный ранее теплый раствор нитропропена<sup>5</sup>. Нерастворившийся остаток нитропропена вымывался дополнительно 2 мл ИПС. Реакция довольно бурная<sup>6</sup>. Колба периодически охлаждалась холодной водой<sup>7</sup>. Экзотермическая реакция затихла через 10 минут. Смесь отстаивалась дополнительно 30 минут до окончания растворения остатков алюминия.

Добавлялся 1 мл воды и затем раствор 2.5 г NaOH в 2.5 мл воды<sup>8</sup>, после чего смесь разделялась на две фазы: нижняя – непрозрачная серая и верхняя – прозрачная желтая. Верхняя фаза декантировалась (сохранялась), нижняя фильтровалась через слой силикагеля<sup>9</sup> и последовательно промывалась небольшим количеством воды<sup>10</sup> и ацетоном<sup>11</sup> (эти промывки сохранялись отдельно друг от друга). Водная фаза экстрагировалась двумя маленькими порциями хлористого метилена<sup>12</sup>. Все органические фракции объединялись (т.е. верхняя фаза, ацетоновая промывка и экстракт) и упаривались, давая в остатке желтое масло<sup>13</sup>. К нему добавлялось 30 мл воды и конц. соляная кислота до устойчивой сильноокислой реакции. Полученный водный раствор промывался пятью небольшими порциями хлористого метилена<sup>14</sup>. Первые две промывки окрасили МХ в коричнево-красный цвет, остальные были практически бесцветными. Промывочные фракции отбрасывались. Водный раствор розового цвета. К нему добавлялся крепкий раствор NaOH до сильнощелочной реакции. При этом раствор становился белым из-за выпадающего осадка. Раствор экстрагировался тремя небольшими порциями хлористого метилена<sup>15,16</sup>. Объединенные МХ экстракты оставались сушиться на ночь над  $MgSO_4$ <sup>17</sup>.

После отфильтровывания<sup>18</sup> осушителя раствор упаривался на водяной бане. Остатки растворителя удалялись при нагреве под вакуумом водоструйного насоса<sup>19</sup>. Оставшееся масло растворялось в 4 мл ИПС<sup>20</sup> и нейтрализовалось 0.5 мл конц. соляной кислоты<sup>21</sup>. Добавлялось 20 мл ацетона и полученный прозрачный раствор помещался в морозильник. Через 20 минут выпавшие кристаллы отфильтровывались и промывались ацетоном, давая 0.5 г белого кристаллического вещества (кроп 1). Объединенный маточный раствор и промывочные фракции упаривались. Остаток в два кропа перекристаллизовывался из небольшого количества ацетона. Последний кроп был слегка розоватого цвета. В сумме получилось 0.73 г вещества (67%). Температура плавления 190-191°C<sup>22</sup>. Полученное вещество дало один пик на ТСХ (СГ, метанол<sup>23</sup>, Rf 0.23; 96% этанол<sup>23</sup>, Rf 0.34; проявление в 1%-м водном растворе  $KMnO_4$ ).

## Примечания

<sup>1</sup> Весь нитропропен так до конца и не растворился.

<sup>2</sup> См. **примечание 1 к Эксперименту 1**. Чем больше загрузка, тем большую по объему колбу нужно использовать. Поскольку реакция сильно экзотермичная, с повышением загрузки возрастает опасность выброса реакционной смеси из колбы. Так при повторе реакции с 3 г нитропропена в колбе на 270 мл произошел выброс (ахнуть не успел) с почти полной потерей содержимого колбы.

<sup>3</sup> См. **примечание 4 к Эксперименту 1**.

<sup>4</sup> Стандартная процедура амальгамирования.

<sup>5</sup> Фактически добавлялась суспензия нитропропена (см. примечание 1).

<sup>6</sup> Следует иметь в виду, что при увеличении загрузки интенсивность протекания реакции возрастает непропорционально быстро.

<sup>7</sup> Требуется использовать обратный холодильник.

<sup>8</sup> В присутствии небольшого количества щелочи мелкодисперсный осадок окиси алюминия переводится в форму гранул, которые оседают на дно (см. примеры в [16]). В таком виде его легче отфильтровывать. Можно также упростить процедуру обработки, декантировав большую часть прозрачной жидкости с осевшего осадка. Осадок промыть отдельно, и уже объединенные декантированную фазу и промывки профильтровать от случайно попавших частиц окиси алюминия (см. **примечание 14 к Эксперименту 1**).

<sup>9</sup> Можно фильтровать и через бумажный фильтр.

<sup>10</sup> Фильтрация очень медленная. Думаю, можно и не промывать водой, а промыть только ацетоном. Соответственно отпадает и необходимость в последующей экстракции водной фракции хлористым метилом.

<sup>11</sup> Про очистку ацетона см. **главу 1.4 части IV**.

<sup>12</sup> Фазы разделялись плохо. По поводу плохого разделения фаз см. **примечание 12 к Эксперименту 1**.

<sup>13</sup> Сильно упаривать не обязательно.

<sup>14</sup> См. **примечание 8 к Эксперименту 1**.

<sup>15</sup> См. **примечание 11 к Эксперименту 1**.

<sup>16</sup> Только первая экстракция дала трудноразделяемые фазы. В остальных экстракциях разделение шло нормально. См. также **примечание 12 к Эксперименту 1**.

<sup>17</sup> См. **примечание 13 к Эксперименту 1**.

<sup>18</sup> См. **примечание 14 к Эксперименту 1**.

<sup>19</sup> См. **примечание 15 к Эксперименту 1**.

<sup>20</sup> Кристаллизовать лучше из ацетона, как в **Эксперименте 1**.

<sup>21</sup> См. **примечание 17 к Эксперименту 1**.

<sup>22</sup> Лит. [8] 187-188°C.

<sup>23</sup> На каждые 20 мл эллюента добавлялась капля 25%-го водного раствора аммиака для того, чтобы во время проведения хроматографии исследуемое вещество гарантировано находилось в виде основания.

### **Эксперимент 3. Восстановление амальгамой алюминия в среде этанола и уксусной кислоты (выход 49%)**

В круглодонную колбу объемом 1 л помещалось 3.5 г гранулированной алюминиевой фольги<sup>1</sup>. Производилось амальгамирование<sup>2</sup>. К промытой амальгамированной фольге добавлялся раствор 3 г нитропропена в смеси 11 мл уксусной кислоты и 22 мл этанола<sup>3</sup>. Добавление производилось в три порции<sup>4</sup>. Остатки нитропропена вымывались 5 мл этанола. Между добавлениями и в конце устанавливался обратный холодильник. После окончания экзотермической реакции смесь дополнительно отстаивалась полчаса. К концу отстаивания на поверхности смеси образуется корка из кусочков непрореагировавшего алюминия и окиси алюминия.

К смеси добавлялся раствор 10 г NaOH в 10 мл воды, смесь тщательно перемешивалась. В течение 10 минут разделения на фазы, как в предыдущем эксперименте, не произошло: смесь осталась мутной и однородной. Для того чтобы отделить окись алюминия, я решил перевести ее в водорастворимый комплекс<sup>5</sup> с тартратом натрия-калия (виннокаменной солью)<sup>6</sup>. Для этого к смеси добавлялась суспензия 40 г тартрата натрия-калия и 5 г NaOH в 10 мл воды. Смесь нагревалась для лучшего растворения тартрата. При этом образуется комкообразный осадок и прозрачная фаза. Жидкость отфильтровывалась от осадка<sup>7</sup>, а осадок промывался этанолом и тщательно отжимался. Полученный мутный фильтрат дополнительно фильтровался, давая желтую жидкость объемом 70 мл.

Комкообразный осадок суспензировался в 100 мл воды, давая темно-серый раствор, который экстрагировался тремя порциями хлористого метилена. Органические экстракты объединялись с предыдущим желтым фильтратом и растворители упаривались, давая в остатке мутную жидкость. Жидкость разбавлялась водой до суммарного объема 120 мл и подкислялась соляной кислотой до сильноокислой реакции. Полученный раствор промывался пятью небольшими порциями хлористого метилена. Водная фаза подщелачивалась крепким раствором NaOH до сильнощелочной реакции и экстрагировалась четырьмя порциями хлористого метилена (по 15-20 мл каждая). Объединенные МХ экстракты сушились над  $MgSO_4$ .

После фильтрации и удаления растворителя было получено темновато-желтое масло. Это масло растворялось в 15 мл ацетона<sup>8</sup>. К полученному раствору добавлялся 1 мл конц. соляной кислоты и затем еще 10 мл ацетона. Кристаллизация начиналась уже при комнатной температуре. Раствор оставлялся на кристаллизацию в морозильнике. Осадок отфильтровывался и промывался ацетоном, давая первый кроп – 0.80 г бесцветных кристаллов. Объединенные маточник и промывочные фракции упаривались до небольшого объема и снова оставлялись на кристаллизацию, давая второй кроп массой 0.38 г. Повтор процедуры (упаривание велось под вакуумом до состояния масла) дал кроп 3 массой 0.22 г. Маточник, объединенный с промывочными фракциями, оставлялся в морозильнике на ночь, давая кроп 4 массой 0.12 г.

В сумме было получено 1.52 г (49%)<sup>9</sup> белого кристаллического вещества. Все кропы по отдельности дали по одному совпадающему пятну на ТСХ (СГ, 96% этанол<sup>10</sup>, Rf 0.33).

### Примечания

<sup>1</sup> См. **примечание 2 к Эксперименту 1**.

<sup>2</sup> Аналогично предыдущему примеру.

<sup>3</sup> Вначале нитропропен растворялся при нагреве в уксусной кислоте. Затем полученный раствор разбавлялся этанолом (96%-м).

<sup>4</sup> Вначале была добавлена половина раствора нитропропена, при этом реакция пошла столь бурно, что пена достигла половины уровня колбы (1 литровой колбы!) с опасностью выброса.

<sup>5</sup> Эта процедура оказалась очень трудоемкой. Возможно, именно с ней связан пониженный выход. Вероятно, следовало вместо перевода в комплекс попытаться отфильтровать окись алюминия, даже если бы это заняло много времени.

Также не исключено, что добавка поташа могла способствовать разделению на две фазы.

<sup>6</sup> Примеры можно найти, например, в [17].

<sup>7</sup> Бумажный фильтр забивался. Удалось профильтровать через крупнопористый фильтр Шотта.

<sup>8</sup> См. **примечание 16 к Эксперименту 1.**

<sup>9</sup> Выход оказался чувствительно меньше, чем в предыдущей методике. Это может быть связано с процедурой очистки – много продукта могло остаться в водных фазах. Менее вероятно это связано непосредственно с использованием этанола вместо ИПС.

<sup>10</sup> См. **примечание 23 к Эксперименту 2.**

### 3. Литература

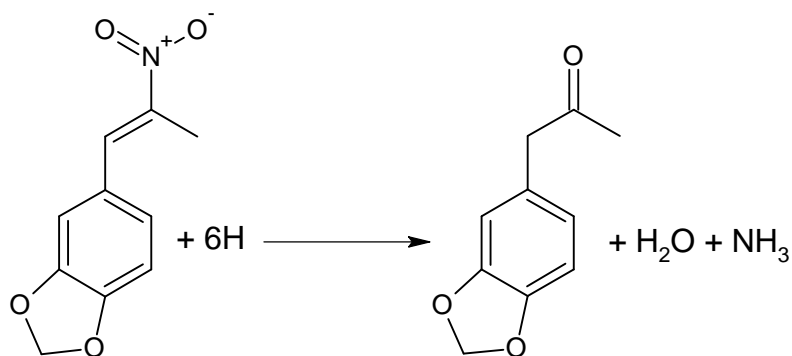
1. *Johannes Thiele*, Ber., **32**, 1293-1295 (1899)
2. *David E. Worrall*, Organic Syntheses, Coll. Vol. 1, p.413 (1941)
3. *Mauthner F. and Szönyi G.*, J. prakt. Chem., **92**, 194-201 (1915)
4. *Slotta K.H. and Szyszka G.*, Ber., **68**, 184-192 (1935)
5. *Slotta K.H. and Szyszka G.*, J. prakt. Chem., **137**, 339-350 (1933)
6. *Lange N.A. and Hambourger W.E.*, J. Am. Chem. Soc., **53**, 3865-3867 (1931).
7. *E. Knoevenagel und Leonhard Walter*, Ber., **37**, 4502-4510 (1904)
8. *Shulgin A. and Shulgin A.*, "Pihkal", Tranform Press, 2000, p.714-715, Synthesis #100
9. *Jan Elsner et al*, Bioorg. Med. Chem., **14**, 1949–1958 (2006)
10. *C.B. Gairaud and G.R. Lappin*, J. Org. Chem., **18**, 1-3 (1953)
11. *Rao M.G.S., et al*, Helv. Chim. Acta., **12**, 581-583 (1929).
12. *Yang Jianxin, et al*, Chin. J. Chem., **30**, 2827-2833 (2012)
13. *E. Späth, et. al.*, Monatsh. Chem., **79**, 72-80 (1948)
14. *Bijivemula N. Reddy, et al*, Der Pharma Chem., **7**, Issue 1, 1-4 (2015)
15. *Varma, R.S. and Kabalka, G.W.* Chem. Lett., **1985**, 243-244
16. *Shulgin A. and Shulgin A.*, "Pihkal", Tranform Press, 2000, Synthesis #9, #91, #119, #137
17. *Shulgin A. and Shulgin A.*, "Pihkal", Tranform Press, 2000, Synthesis #11, #53, #54, #55, #57, #60, #63, #66, #68 и др.

## Часть III. Фенетиламиновый розовый

### 1. Восстановление 1-(3,4-метилендиоксифенил)-2-нитропропена. Получение 3,4-метилендиоксифенилацетона

#### 1.1 Восстановление железом в среде уксусной кислоты

Реакция проходит в несколько стадий. На первой стадии нитропропен восстанавливается до кетоксима. Далее происходит восстановительное расщепление кетоксима с образованием соответствующего имина, который в свою очередь легко гидролизуется до кетона. Суммарную реакцию можно изобразить следующим образом:



Вероятно, впервые реакция в таком виде использовалась в [1] для получения 3,4-дибензилоксифенилацетона. Реакция, по всей видимости, требует приличного (в несколько раз относительно стехиометрии) избытка железа. В обратном случае есть риск, что останется непрореагировавший оксим (см. примеры с восстановлением железом в соляной кислоте [2]).

Методика восстановления 1-(3,4-метилендиоксифенил)-2-нитропропена описана в [3] и в переводе выглядит следующим образом:

*Суспензия 32 г электролитического железа в 140 мл ледяной уксусной кислоты постепенно нагревалась на паровой бане. Когда смесь стала достаточно горячей, но еще не началось образование белой соли, к ней по частям добавлялся раствор 10 г 1-(3,4-метилендиоксифенил)-2-нитропропена в 75 мл уксусной кислоты. Добавление проводилось с такой скоростью, чтобы не происходило чрезмерное вспенивание. Оранжевый цвет реакционной смеси становился красным и образовывалась белая соль и темная корка. После того как добавление было закончено, нагревание дополнительно продолжалось 1.5 часа, в течение которых основная масса реакционной смеси становилась белой, а продукт появлялся в виде черного масла, поднимающегося вверх по стенкам колбы. Смесь выливалась в 2 л воды и экстрагировалась 3 порциями по 100 мл хлористого метилена. Объединенные экстракты промывались несколькими порциями разбавленного NaOH. Растворитель удалялся в вакууме, остаток перегонялся при пониженном давлении (2 мм / 108-112 °С или около 160 °С в вакууме водоструйного насоса), давая 8 г (93%) 3,4-метилендиоксифенилацетона в виде бледно желтого масла.*

Исходная методика подвергалась некоторым изменениям. Эти изменения, в общем, имеют смысл, если работать с небольшим количеством исходных веществ и если возникают сложности при вакуумной перегонке продукта или по каким-либо причинам вакуумная перегонка вообще не прием-

лема. В таком случае ее можно не проводить. Основная примесь полученного таким образом кетона – это сильнополярные красящие вещества. В следующей реакции (восстановительное аминирование) от них можно избавиться, но кетон все равно желательно предварительно очистить. Сделать это можно перегонкой с водяным паром. Перегонка с водяным паром 3,4-метилendioксифенилацетона происходит заметно медленнее пипероналя, однако скорость отгона все же остается достаточно приемлемой для препаративных целей. Перегонку следует проводить непосредственно из реакционной колбы, не выделяя промежуточный продукт, и таким образом снижая трудоемкость по разделению реакционной смеси. В оригинальной методике смесь экстрагируется хлористым метиленом, затем эти вытяжки промываются разбавленной щелочью. Это может создать дополнительные проблемы, связанные с разделением эмульсий при промывке (см. **примечание 3 к Эксперименту 1**). При перегонке с водяным паром этой проблемы не возникает, поскольку экстракции подвергается дистиллят, содержащий по большому счету только воду и продукт реакции и не содержащий, в частности, твердых микропримесей. Это само по себе уже в достаточной степени упрощает экстракцию, снижая появление переходных трудноразделяемых фаз. Дистиллят, содержащий некоторое количество уксусной кислоты, можно непосредственно нейтрализовать пищевой содой. Для увеличения эффективности экстракции дистиллят можно насытить поваренной солью: это в общем случае уменьшает растворимость органического вещества в воде. Полученный раствор экстрагируется хлористым метиленом или другим подходящим растворителем (например, этилацетатом) без излишних сложностей.

При работе с небольшими количествами нитропропена (1-4 грамма) потери кетона при такой упрощенной перегонке с водяным паром не очень большие. Так при проведении реакции без перегонки с водяным паром выход неочищенного вещества находился в пределах 93-100%. В подходах, использовавших перегонку с водяным паром, выход снижался до уровня 83-87%. Однако при работе с большей загрузкой (**Эксперимент 4**) был получен выход всего 44%. По всей видимости, при перегонке с водяным паром происходит постепенное разложение продукта реакции. И чем длительнее ведется отгонка, тем большее количество вещества разлагается: в **Эксперименте 4** за время отгонки 1400 мл дистиллята (на что потребовалось несколько часов) разложилось около 50% продукта. Выход из этой ситуации может быть следующим: осуществлять отгонку с помощью отдельного источника водяного пара, позволяющего ускорить процесс отгонки. При этом, конечно же, необходимо применять эффективный нисходящий холодильник (например, змеевик с водяным охлаждением). Можно также в рамках упрощенной методики перегонять полученный продукт по частям.

При использовании начальных загрузок нитропропена до 1.5 грамм для отгонки достаточно 350 мл дистиллята. При загрузке 2.7 г нитропропена для отгонки было достаточно 450 мл. Время отгонки порядка 2 часов. Колба объемом 250 мл в силиконовой бане с температурой 200°C позволяет проводить отгон со скоростью 160-180 мл в час. Использование колбы объемом 500 мл позволяет поднять скорость отгонки до 200-210 мл в час.

Если перед началом перегонки из смеси отогнать уксусную кислоту, то процесс отгона можно контролировать визуально по виду дистиллята. Вначале отгоняется прозрачный дистиллят (со следами уксусной кислоты), затем непрозрачный дистиллят молочного цвета, который по мере отгонки снова становится прозрачным. В прозрачном дистилляте еще может содержаться достаточно большое количество кетона, поэтому на этой стадии прерывать перегонку не следует.

Если уксусную кислоту не отгонять, то дистиллят, как правило, прозрачный в течение всей перегонки.

В реакции с одинаковым успехом можно использовать коммерческое карбонильное железо (очень мелкодисперсный порошок железа, получаемый термическим разложением пентакарбонила железа и находящий весьма широкое применение, например, для изготовления прессованных магнитных сердечников для электротехнических целей), железо полученное электролизом (см. **главу 3.10.1 части IV**) и химически восстановленное железо (см. **главу 3.10.2 части IV**). В любом случае применяемое железо должно обладать высокой удельной площадью поверхности. Применение крупнодисперсного порошка или опилок может привести к нежелательному результату. В реакции ис-

пользуется приблизительно 4-кратный избыток железа относительно стехиометрии. Брать больше железа нет смысла: это может только усложнить обработку.

Реакция одинаково хорошо проходит как в безводной уксусной кислоте, так и в 70%-й уксусной кислоте (пищевой уксусной эссенции). Общий объем уксусной кислоты в пересчете на кислоту концентрации 100% по отношению к массе нитропропена в различных экспериментах был от 10 мл/г до 33 мл/г. На выход заметного влияния это не оказало, но уменьшение исходного количества кислоты в общем случае упрощает дальнейшую обработку.

Температуру проведения реакции я менял от 70°C до слабого кипения. При использовании карбонильного железа реакция может протекать довольно бурно при больших нагрузках, ее можно проводить при 70-80°C. Реакция с химически восстановленным железом проводилась при температуре кипящей водяной бани. При использовании электролитического железа реакция проводилась при температуре слабого кипения смеси (100-110°C). В этих температурных пределах влияния на выход обнаружено не было.

Время проведения реакции менялось от 1 часа 40 минут до 2 часов 20 минут. Влияние на выход обнаружено не было.

### **Эксперимент 1. Восстановление с помощью железа, полученного электролизом (выход 93%)**

**К 25 мл коммерческой безводной уксусной кислоты добавлялось 6.4 г электрохимически восстановленного железа. Смесь стала коричневой и непрозрачной. После нагрева до 60°C добавлялся раствор 2 г нитропропена в 6 мл уксусной кислоты<sup>1</sup>. Остатки нитропропена из колбы вымывались дополнительно 4 мл уксусной кислоты. Смесь нагревалась 20 мин при 80°C и 1 час 40 мин при 110°C на масляной бане. Нижний слой железа периодически помешивался градусником. Смесь слабо кипит без заметного испарения жидкости (колба открыта, обратного холодильника нет). Жидкая фаза декантировалась с осадка непрореагировавшего железа<sup>2</sup> и выливалась в 350 мл воды. Осадок железа промывался 50 мл воды и небольшим количеством хлористого метилена. Водные фазы объединялись и экстрагировались тремя порциями хлористого метилена по 20 мл. Первая порция была окрашена в красно-коричневый цвет, вторая – в желтый и третья – в светло-желтый. Объединенные органические вытяжки промывались двумя порциями 0.5%-го раствора NaOH <sup>3,4</sup> по 12 мл, сушились MgSO<sub>4</sub> <sup>5</sup> и упаривались: вначале при атмосферном давлении, затем в вакууме водоструйного насоса<sup>6</sup>, давая в остатке 1.6 г темно-красного масла (93%).**

#### **Примечания**

<sup>1</sup> Если суспензию нитропропена подогреть горячей водой, то он полностью растворится.

<sup>2</sup> В осадке осталось 2.5 г железа.

<sup>3</sup> Плохое разделение слоев при промывке щелочью.

Неоднократно замечено, что когда раствор органического вещества в хлористом метилене (особенно при сравнительно большой концентрации) промывается водной щелочью, часто образуется трудно делимая эмульсия (как правило, в виде большого количества мелких шариков органического растворителя, которые не сливаются в единое целое). Иногда она разделяется при длительном отстаивании, например, в течение суток. Иногда разделяется, но образуется неразделяемый пограничный слой, все еще содержащий много полезного вещества, а иногда вообще практически не разделяется. Причем при промывке подкисленной водной фазы такое затруднение возникает значительно реже.

Если образовалась эмульсия, ее можно попробовать после отстаивания, скажем, 10 минут разрушить перемешиванием стеклянной палочкой. Если остается пограничный слой, его можно

отделить, добавить немного воды и попробовать отдельно проэкстрагировать органическим растворителем. Если эмульсию разрушить не удалось, то часто помогает профильтровать всю смесь через стеклянный мелкопористый фильтр Шотта или какой-нибудь другой фильтр, позволяющий провести быструю (чтобы уменьшить потери в результате испарения хлористого метилена) фильтрацию (под избыточным давлением или под вакуумом). Существуют такие методы разрушения эмульсии, как добавление в смесь нескольких капель этилового или, лучше, амилового спирта. С этанолом я пробовал неоднократно – иногда помогает, но в большинстве случаев нет. Лить много этанола в смесь и вовсе нежелательно, поскольку ухудшается коэффициент распределения органического вещества между растворителем и водной фазой.

Часто помогает профильтровать органический раствор и отдельно водный раствор щелочи **перед** проведением промывки. Эмульсия в этом случае тоже может появиться, но, как правило, расслаивается после недолгого отстаивания (в большинстве случаев в пределах получаса).

<sup>4</sup> Промывка концентрированным раствором поваренной соли.

После промывок органической фазы разбавленными водными растворами она часто содержит много воды в виде белой мути. Если промывали щелочью, то в этой оставшейся воде содержится щелочь, если кислотой, то соответственно – кислота. Чтобы удалить эту воду и остатки растворимых в воде веществ, органическая фаза промывается насыщенным раствором NaCl. После промывки органический слой, как правило, становится практически прозрачным. Желательно делать эту промывку вне зависимости от того мутный органический слой или нет. Иногда, относительно редко, и здесь возникают проблемы при разделении слоев.

<sup>5</sup> Осушитель.

Удобно использовать безводный сульфат натрия или, лучше, магния. Они весьма инертны и легко доступны (см. **главы 3.11.3 и 3.11.4 части IV**). Кристаллогидраты следует обезводить, например, прокаливая на плите.

Осушение удобно проводить в две порции: первая «собирает» маленькие капельки воды находящиеся на стенках колбы и плавающие в растворителе, вторая уже непосредственно сушит растворитель. При использовании растворителей, в которых вода относительно хорошо растворима (например, диэтиловый эфир растворяет 1.2% воды при 15 °C), количество порций, возможно, придется увеличить.

<sup>6</sup> Отгонка растворителя.

Следы растворителя не должны принципиально влиять на проведение последующих реакций. Думаю, что в ряде случаев можно ограничиться упариванием на воздухе. Однако оставлять большое количество растворителя не стоит, т.к. это может привести к большой ошибке при оценке массы полученного вещества.

### **Эксперимент 2. Восстановление с помощью железа, полученного электролизом. Очистка кетона перегонкой с водяным паром (выход 87%)**

В круглодонную колбу объемом 250 мл помещалось 4.69 г электрохимически восстановленного железа<sup>1</sup>, 1.51 г 1-(3,4-метилendioксифенил)-2-нитропропена и 14.58 г безводной уксусной кислоты<sup>2</sup>. Смесь взбалтывалась для лучшей гомогенизации, на колбу устанавливался воздушный холодильник, верх которого был неплотно обжат фольгой. Смесь немного саморазогревалась, появлялись капли конденсата на стенках. Смесь нагревалась на масляной бане<sup>3</sup> в течение двух часов при несильном кипении и при периодическом перемешивании. В конце к смеси добавлялось 50 мл воды и начиналась отгонка продукта с водяным паром непосредственно из реакционной колбы. Стекающие из обратного холодильника капли в течение первых 40 мл отгона были прозрачные. Далее капли дистиллята стали мутными и после сбора еще 50 мл – снова прозрачными. Всего было собрано 360 мл дистиллята<sup>4</sup>. Время сбора 2 часа 15 минут. Дистиллят осторожно нейтрализовался 6.15 г NaHCO<sub>3</sub>. Сода добавлялась небольшими порциями, дожидаясь, чтобы предыдущая полностью прореагировала. Далее в дистилляте растворялось 48 г NaCl, после чего дистиллят экстрагировался четырьмя порциями хлори-

стого метилена: первая 20 мл, остальные по 10 мл. Объединенные органические вытяжки сушились безводным  $\text{MgSO}_4$ . Осушитель отфильтровывался, фильтрат упаривался на водяной бане: вначале при атмосферном давлении и в конце в вакууме водоструйного насоса. Остаток – темно-красное масло с характерным запахом, масса 1.13 г (87%).

#### Примечания

<sup>1</sup> Получение см. главу 3.10.1 части IV.

<sup>2</sup> Получение см. главу 2.3.1 части IV.

<sup>3</sup> Следует иметь ввиду, что коэффициент объемного расширения, скажем, растительного масла составляет приблизительно  $0.0007\text{ }1/^\circ\text{C}$ , т.е. при нагреве масла на  $140^\circ\text{C}$  его объем увеличивается на 10%. Другими словами, если вы налили масла в баню "под завязку", при сильном нагреве оно начнет переливаться через край.

<sup>4</sup> В начале перегонки на поверхности исходного раствора плавало черное масляное пятно (продукт реакции). По мере сбора пятно уменьшалось и после сбора первых 170 мл дистиллята практически исчезло.

### **Эксперимент 3. Восстановление с помощью химически восстановленного железа в 70%-й уксусной кислоте. Очистка кетона перегонкой с водяным паром (выход около 90%)**

В круглодонную колбу объемом 250 мл помещалось 4.72 г химически-восстановленного железа<sup>1</sup>, 1.479 г 1-(3,4-метилendioксифенил)-2-нитропропена и 30 мл 70%-й уксусной кислоты (пищевая уксусная эссенция). Смесь взбалтывалась для лучшей гомогенизации, на колбу устанавливался воздушный холодильник, верх которого был неплотно обжат фольгой. Смесь нагревалась на кипящей водяной бане в течение полутора часов при периодическом перемешивании. По мере протекания реакции жидкость становилась черного цвета. В конце водяная баня заменялась масляной, к смеси добавлялось 50 мл воды и начиналась отгонка продукта с водяным паром непосредственно из реакционной колбы. Вначале жидкость кипела с толчками, которые по мере отгонки проходили. Всего было собрано 370 мл дистиллята (время отгонки составило 2 часа). Для нейтрализации уксусной кислоты к дистилляту осторожно порциями добавлялось 29.2 г  $\text{NaHCO}_3$ . При этом дистиллят из прозрачного становился мутноватым. Дистиллят экстрагировался пятью порциями хлористого метилена: первая 20 мл, остальные по 10 мл. Объединенные органические вытяжки сушились безводным  $\text{MgSO}_4$ . Осушитель отфильтровывался, фильтрат упаривался на водяной бане: вначале при атмосферном давлении и в конце в вакууме водоструйного насоса. Остаток – оранжевое мутноватое масло с характерным запахом (запах альдегида не угадывался), масса 1.20 г (около 90% <sup>2</sup>).

#### Примечания

<sup>1</sup> Получение см. главу 3.10.2 части IV

<sup>2</sup> Масло, возможно, содержит небольшую примесь воды. Эта примесь никак не мешает дальнейшему восстановительному аминированию амальгамой алюминия.

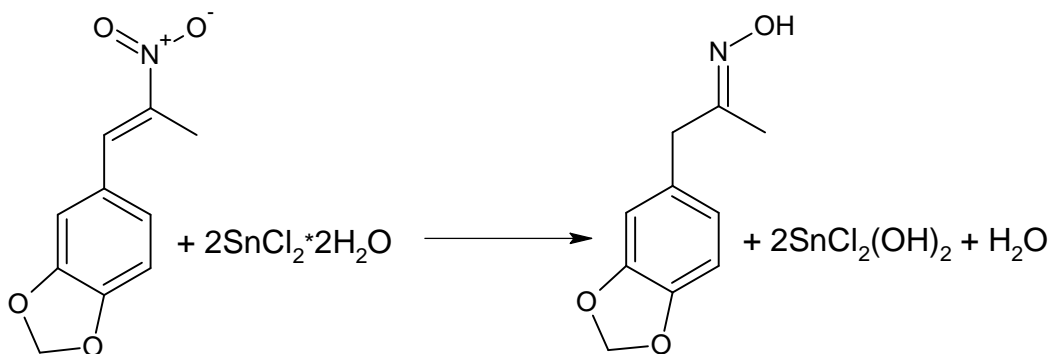
**Эксперимент 4. Потери кетона при очистке перегонкой с водяным паром**

К 35.5 г карбонильного железа добавлялось 100 мл ледяной уксусной кислоты. К нагретой смеси добавлялся раствор 11 г нитропропена в 70 мл уксусной кислоты. Экзотермическая реакция (смесь кипела без нагревания) продолжалась 25 минут. После этого добавлялось еще 25 мл уксусной кислоты и смесь нагревалась при несильном кипении в течение 2 часов. От смеси удалось отогнать 25 мл уксусной кислоты, после чего проводилась перегонка с водяным паром. Стекающий дистиллят на протяжении всего времени перегонки был прозрачным. Первые 750 мл отгона нейтрализовались пищевой содой, для этого ее потребовалось около 100 г. После отгона первых 900 мл в исходной колбе начались сильные толчки смеси (исходная колба должна быть прочно закреплена). В сумме было собрано 1400 мл дистиллята. После стандартной обработки (экстракция хлористым метиленом, сушка  $\text{MgSO}_4$ ) было получено всего 4.2 г (44%) желтого масла.

Для исследования черный остаток в исходной колбе смешивался с разбавленной соляной кислотой и экстрагировался хлористым метиленом. Органическая фаза (темно-красного цвета) сушилась над  $\text{MgSO}_4$  и упаривалась, давая в остатке темно-красное вязкое масло объемом около 5-6 мл. После перегонки в вакууме водоструйного насоса было получено около 1.5-2 мл грязного масла, показавшего 6 пиков на ТСХ (СГ, бензол). В исходной колбе осталось много затвердевшего и частично обуглившегося вещества.

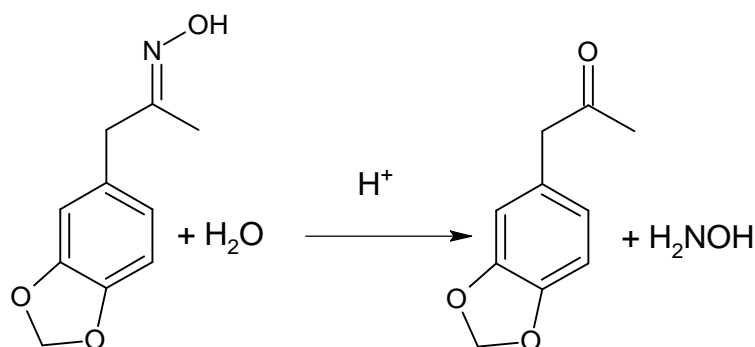
**1.2 Восстановление хлоридом олова (II)**

Нитропропены можно восстановить до кетоксимов используя дигидрат хлорида олова (II) в среде этилацетата [4].



Методика довольно проста, выход оксима высокий.

Методов расщепления оксимов до соответствующих кетонов наработано довольно много [5-7]. В целях упрощения методики я выбрал вариант с кислотным гидролизом:



С помощью этого метода мне не удалось получить целевой продукт с выходом более 70%. Проработка других условий гидролиза была не целесообразной, поскольку метод в целом не имеет видимых преимуществ перед восстановлением с помощью железа.

В результате первой реакции в реакционной смеси остается небольшое количество исходного нитропропена, который в следовых количествах обнаруживается в конечном продукте (кетоне). Избавиться от нитропропена с помощью увеличения количества хлорида олова не удалось. Более того, увеличение доли хлорида олова на 50% относительно стехиометрии привело к снижению выхода до 19%.

Для гидролиза использовалась разбавленная соляная кислота как в смеси с этанолом, так и без. Заметного влияния концентрации кислоты на выход не отмечено. Если проводить гидролиз в смеси воды, уксусной и соляной кислот, выход падал до 26%.

Для контроля протекания реакций использовалась тонкослойная хроматография (ТСХ) на силикагеле. Типичное расположение точек представлено на фотографии:



Левая хроматограмма – элюент бензол, правая – элюент хлористый метилен. Проявление в 1%-м растворе перманганата калия. Точки слева направо: пиперональ–нитропропен–кетон–оксим. В Таблице 1 представлены соответствующие значения фактора удержания (Rf).

Таблица 1

исследуемое вещество	бензол	хлористый метилен
пиперональ	Rf 0.39	Rf 0.61
1-(3,4-метилendioксифенил)-2-нитропропен	Rf 0.72	Rf 0.81
3,4-метилendioксифенилацетон	Rf 0.21	Rf 0.50
оксим 3,4-метилendioксифенилацетона	Rf 0.05	Rf 0.09

Следует иметь в виду, что точное значение Rf зависит от типа силикагеля, толщины слоя, его влажности и многих других вещей. Соответственно на других пластинах могут быть получены другие цифры, однако относительное расположение точек практически не меняется.

### **Эксперимент 1. Оксим 3,4-метилендиоксифенилацетона**

В круглодонную колбу объемом 100 мл помещалось 1.08 г нитропропена и 12.5 мл этилацетата. Смесь перемешивалась до растворения твердой фазы (растворяется быстро). Добавлялось 2.46 г измельченного в ступке  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>1</sup>. Происходила экзотермическая реакция с образованием конденсата на стенках колбы. Смесь оставлялась при перемешивании на магнитной мешалке. Довольно быстро образовывался практически прозрачный раствор чайного цвета. Согласно ТСХ через 30 минут реакция практически закончилась. Всего перемешивание продолжалось 2 часа.

При перемешивании добавлялось 25 мл воды. Смесь отстаивалась. Обе прозрачные фазы разделились. Органическая фаза отделялась, водная дополнительно экстрагировалась этилацетатом.

Органические фракции объединялись, добавлялось похожее по объему количество воды. При этом образовывалась неразделяемая взвесь, к которой добавлялся при взбалтывании насыщенный раствор  $\text{NaHCO}_3$ . Полученная смесь фильтровалась на бумажном фильтре на воронке Бюхнера. Осадка немного. Фильтр с осадком промывался этилацетатом. От фильтрата отделялась органическая фаза, водная экстрагировалась этилацетатом. Органические фазы объединялись, сушились 2.2 г  $\text{MgSO}_4$ . После удаления растворителя было получено 0.95 г (94%) коричнево-оранжевого вязкого масла.

#### **Примечания**

<sup>1</sup> Получение см. главу 3.11.1 части IV.

### **Эксперимент 2. Гидролиз оксима 3,4-метилендиоксифенилацетона**

1.78 г оксима 3,4-метилендиоксифенилацетона смешивалось с 25 мл воды и 5 мл конц. соляной кислоты. Смесь перемешивалась при 80°C 1 час. Производилась перегонка с водяным паром. Всего было собрано 310 мл дистиллята (за 2 ч 30 мин). Дистиллят экстрагировался пятью порциями хлористого метилена по 10-15 мл каждая. Объединенные органические вытяжки сушились  $\text{MgSO}_4$ . После удаления растворителя было получено 0.98 г (59.7%) оранжево-красного масла.

### **Эксперимент 3. Получение 3,4-метилендиоксифенилацетона восстановлением 1-(3,4-метилендиоксифенил)-2-нитропропена хлоридом олова без выделения промежуточного оксима**

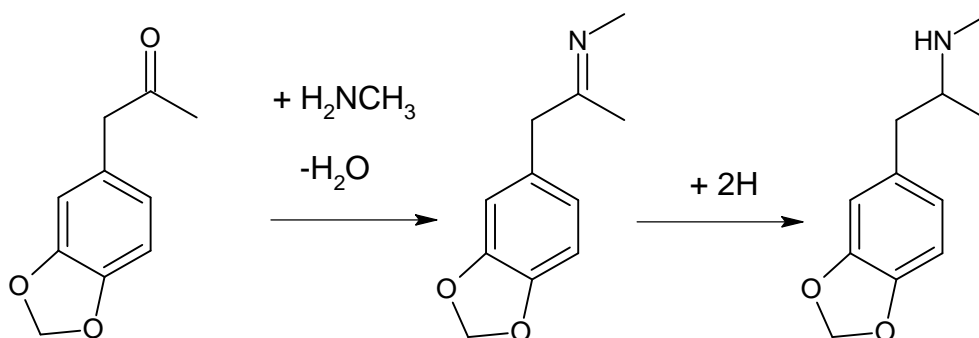
В колбу объемом 100 мл помещалось 0.78 г нитропропена, 10 мл этилацетата и 1.74 г  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (предварительно измельчен в ступке). Смесь перемешивалась при комнатной температуре 4 часа. Добавлялось 20 мл воды и смесь дополнительно перемешивалась несколько минут. Этилацетат отгонялся непосредственно из реакционной смеси. Вначале температура паров

70°C (азеотроп вода-ЭА), в конце повышалась до 85°C. Было собрано 8 мл этилацетата и 0.5 мл воды.

Смесь переливалась в колбу объемом 500 мл. Добавлялось 5 мл этанола, 3 мл воды и 2 мл конц. соляной кислоты. Смесь кипятилась с обратным холодильником при перемешивании 1 час. Добавлялась вода до примерно половины объема колбы и производилась перегонка с водяным паром. За первые 48 минут было собрано 146 мл ярко-желтого прозрачного дистиллята, который при отстаивании чуть мутнеет. Появляются кристаллы (совсем немного), очевидно, исходного нитропропена. За следующие 47 минут было собрано дополнительно 145 мл дистиллята. После охлаждения и отстаивания смесь фильтровалась от очень небольшого количества выпавшего нитропропена. Фильтрат экстрагировался 4 порциями хлористого метилена, каждая примерно по 8 мл. После сушки  $\text{MgSO}_4$  и удаления растворителя получилось 0.36 г (53.6%) оранжево-желтого масла.

## 2. Восстановительное аминирование 3,4-метилendioксифенилацетона. Получение 1-(3,4-метилendioксифенил)-N-метилпропан-2-амина

За основу взята методика [3].



В переводе методика выглядит следующим образом:

К 40 г тонкой алюминиевой фольги, нарезанной кусочками размером около 1 кв. дюйма (в 2-литровой колбе Эрленмейера с широким горлом) добавлялось 1400 мл воды, содержащие 1 г хлорида ртути. Амальгмирование проводили до того момента, когда появятся маленькие пузырьки, образуется светло-серый осадок и на поверхности алюминия начнут появляться серебристые пятна. Обычно это занимает 15-30 мин в зависимости от чистоты поверхности, температуры воды и толщины фольги. Вода декантировалась и алюминий промывался двумя порциями по 1400 мл свежей воды. После последней промывки вода удалялась как можно тщательнее путем встряхивания колбы. При круговом взбалтывании колбы последовательно добавлялось: 60 г метиламина гидрохлорида, растворенного в 60 мл теплой воды, 180 мл ИПС, 145 мл 25%  $\text{NaOH}$ , 53 г 3,4-метилendioксифенилацетона, и наконец, 350 мл ИПС. Экзотермическую реакцию поддерживали на уровне не выше 60°C, время от времени опуская колбу в холодную воду. После прохождения экзотермической реакции смесь оставлялась, пока температура не опустится до комнатной. Осадок при этом оседал на дно слоем серой грязи. Прозрачная желтая жидкость декантировалась с него, осадок удалялся фильтрованием и промывался метанолом. Объединенные декантированная фаза,

*фильтрат и промывки упаривались в вакууме. Остаток суспензировался в 2400 мл воды и добавлялось достаточное количество HCl до уверенной кислой реакции. Водная фаза промывалась 3x75 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, подщелачивалась 25% NaOH и экстрагировалась 3x100 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. После удаления растворителя из объединенных экстрактов осталось 55 г масла янтарного цвета, которое перегонялось при 100-110°C и 0.4 мм.рт.ст., давая 41 г бесцветной жидкости. Она растворялась в 200 мл ИПС, нейтрализовалась приблизительно 17 мл конц. HCl. Полученный раствор разбавлялся 400 мл безводного диэтилового эфира. Полученное белое кристаллическое вещество отфильтровывалось, промывалось смесью ИПС:эфир (2:1), эфиром и сушилась на воздухе, давая 42.0 г 3,4-метилендиокси-N-метиламфетамин (MDMA) в виде мелких белых кристаллов.*

Основные изменения коснулись очистки получаемого вещества.

В первых экспериментах полученное после экстракции основание я растворял в безводном эфире и пропускал осушенный хлороводород. Выпадал осадок, который отфильтровывался и перекристаллизовывался из смеси ацетонитрил-ацетон (v:v = 1:1).

Этот метод не очень устраивал и даже не столько трудоемкостью, сколько загрязнением конечного продукта красящими примесями. В одном эксперименте при пропускании газообразного HCl через эфирный раствор основания мог, например, получиться розовый осадок, а в другом получалось медленно кристаллизующееся черное масло. Замена эфира хлористым метиленом еще больше ухудшила ситуацию – получающийся гидрохлорид не выпадал в осадок. Кристаллизации удалось добиться только после концентрирования раствора и разбавления его бензолом. Выход в этом эксперименте оказался довольно низким (49%).

Затем я попробовал очистку похожую на приведенную в исходной прописи [3]. Т.е. растворял основание в ИПС, нейтрализовал его конц. соляной кислотой, после чего разбавлял инертным растворителем. В качестве растворителя для разбавления я использовал ацетон вместо указанного в методике эфира. Результат получился вполне удовлетворительным, за исключением только, может быть, медленной скорости кристаллизации. Эту проблему удалось решить, заменив ИПС на все тот же ацетон. Заодно и процедура несколько упростилась: основание просто растворялось в ацетоне и нейтрализовалось соляной кислотой.

Вообще, можно отметить, что из всех попробованных мной для очистки и кристаллизации конечных гидрохлоридов (как Сине-желтого, так и Розового) растворителей, ацетон оказался оптимальным. По-видимому, это связано с тем, что ацетон прекрасно адсорбирует воду и в тоже время отлично растворяет многие органические примеси как неполярного, так и полярного характера. Кроме того, ацетон мало растворяет собственно гидрохлорид – кристаллизация конечного продукта из него более быстрая и полная, чем, например, из ацетонитрила. Разумеется, к ацетону предъявляется требование чистоты и обезвоженности. Чем больше воды в жидкой фазе, тем хуже идет кристаллизация и тем больше продукта вообще не кристаллизуется, оставаясь в растворе. Технический ацетон следует очистить, как описано в *главе 1.4 части 4*.

Изопропанол в данной реакции может быть заменен обычным этиловым спиртом (**Эксперимент 2**). Выход при этом не страдает (вообще из всех экспериментов лучшим получился).

В своих экспериментах я предпочитал использовать большие количества фольги и метиламина, по сравнению со стандартной методикой. Фольга легкодоступна и избыток восстановителя в этой реакции не должен мешать. Единственно – чем больше фольги, тем больше шлама в конце реакции и соответственно тем затруднительнее максимально полное извлечение продукта реакции. Избыток метиламина в данном случае служит для подавления побочных реакций, например, конденсации уже образовавшегося амина с еще непрореагировавшим кетоном, приводя к совершенно нежелательным высокомолекулярным аминам. В исходной методике от таких высокомолекулярных продуктов конденсации по большей мере освобождаются перегонкой полученного основания в вакууме. Если перегонку не применять, то можно, хотя бы, усилить меры для подавления их образования.

Аналогично синтезу Сине-желтого реакцию можно проводить двумя разными способами. В первом вначале готовится амальгамированная фольга и затем к ней добавляется смесь кетона и метиламина в водном изопропанол (Эксперименты 1-4). Во втором амальгмирование производится непосредственно в реакционной смеси (Эксперимент 5).

Перед первичной экстракцией реакционной смеси можно добиваться (точным дозированием щелочи в минимальном количестве воды), чтобы масса окиси алюминия стала гранулированной. Вместо этого (с той же степенью эффективности) можно экстрагировать полужидкую массу. Для экстракции не обязательно использовать метанол, можно (и даже удобнее) использовать изопропанол (Эксперимент 3).

Для экстракции примесей и целевого продукта в методике используется хлористый метилен. Вероятно, с тем же успехом можно использовать хлороформ, дихлорэтан, бензол и т.п. При использовании эфира потребуется более тщательная осушка. В Эксперименте 4 вместо хлористого метилена использовался этилацетат. Это усложнило работу и привело к низкому выходу (21%).

В большинстве экспериментов выход в данной реакции колебался в диапазоне 60-70%.

### *Эксперимент 1. Восстановительное аминирование амальгамой алюминия в среде водного изопропанола (выход 70%)*

В колбу Эрленмейера объемом 100 мл помещалось 1.0 г гранулированной алюминиевой фольги<sup>1</sup>. Для лучшего смачивания фольга амальгамировалась<sup>2</sup> при взбалтывании колбы, т.к. довольно большая часть гранул фольги находилась на поверхности жидкости. После промывки амальгамированной фольги водой последовательно добавлялись: раствор 1.0 г гидрохлорида метиламина в 1 мл воды, 3 мл ИПС, раствор 0.6 г NaOH в 2 мл воды и, наконец, раствор 0.80 г кетона в 5 мл ИПС. Колба неплотно (через создающую воздушный зазор тонкую прокладку, чтобы не создавалось избыточного давления) закрывалась крышкой и отстаивалась при периодическом взбалтывании в течение 20 минут. При этом начиналась несильная экзотермическая реакция<sup>3</sup>, в результате чего колба разогревалась примерно до 40°C.

Колба оставалась на отстаивание в течение нескольких часов. К полученной смеси добавлялся раствор 0.5 г NaOH в минимальном количестве воды. Смесь взбалтывалась и через несколько минут происходило расслоение на серый гранулированный осадок и прозрачную почти бесцветную жидкость. Смесь фильтровалась, осадок на фильтре промывался 30 мл метанола. Фильтрат и промывочные фракции объединялись и упаривались в обычном перегонном аппарате<sup>4,5</sup>.

К остатку добавлялось 23 мл воды и 3-4 мл конц. соляной кислоты (до сильноокислой реакции). Полученный раствор промывался четырьмя небольшими порциями хлористого метилена<sup>6</sup>. Первая из них окрашивалась в желтый цвет, остальные были практически бесцветными.

К водному раствору добавлялось 7-8 мл раствора 1.8 г NaOH в 10 мл воды до сильнощелочной реакции. Смесь экстрагировалась четырьмя небольшими порциями хлористого метилена<sup>7</sup>. При этом разделение фаз было плохим<sup>8</sup>. Объединенные органические экстракты сушились над  $MgSO_4$ <sup>9</sup>. После удаления растворителя, к полученному светло-желтому маслу добавлялось 2.5 мл ИПС и затем по каплям около 0.42 мл конц. соляной кислоты (до pH ~ 3-4)<sup>10</sup>. Полученный раствор разбавлялся 20 мл ацетона<sup>11</sup> и помещался в морозильник. На следующий день осадок, представлявший собой бесцветные глянцевые кристаллы, был отфильтрован и промыт 10 мл ацетона. Масса осадка 0.44 г (кроп 1). Фильтрат, объединенный с промывочными фрак-

циями, упаривался до незначительного объема в вакууме водоструйного насоса и разбавлялся 5 мл ацетона. Раствор помещался в морозильник. Через несколько часов отфильтровывался второй кроп кристаллов массой 0.23 г. Фильтрат, объединенный с промывочными фракциями, снова упаривался до незначительного объема в вакууме водоструйного насоса и полученное масло растиралось с маленьким количеством ацетона, давая дополнительно 50 мг несколько сероватого порошка (кроп 3). Общий выход, таким образом, составил 0.72 г (70%).

### Примечания

<sup>1</sup>См. главу 2 части II.

<sup>2</sup> Процедура амальгамирования описана в [3]. См. также *Эксперимент 2 главы 2 части II*.

<sup>3</sup> Будет сильная при увеличении загрузки (см. главу 2 части II и примечание 1 к Эксперименту 2 главы 2 части II).

<sup>4</sup> Температура бани не должна быть слишком большой (лучше не превышать 120°C), чтобы предотвратить термическое разложение продукта.

<sup>5</sup> Дистиллят от этой перегонки может использоваться для регенерации непрореагировавшего избытка метиламина. Для этого дистиллят подкисляется конц. соляной кислотой до слабослой реакции и снова перегоняется до того момента, когда оставшаяся жидкость начинает "дымить", т.е. начинают появляться белые тяжелые пары. Этот остаток сушится в вакууме или на тарелке в духовке при температуре около 150°C.

В данном эксперименте удалось регенерировать таким образом 0.43 г гидрохлорида метиламина в виде коричневатых кристаллов. Регенерированный метиламин успешно использовался в качестве катализатора для получения нитропропена (см. главу 1 части II).

<sup>6</sup>См. примечание 8 к Эксперименту 1 главы 2 части II.

<sup>7</sup>См. примечание 12 к Эксперименту 1 главы 2 части II.

<sup>8</sup> Возможно, следовало перед дальнейшей обработкой профильтровать подкисленный водный раствор продукта. См. также примечание 3 к Эксперименту 1 главы 1.1 части III.

<sup>9</sup>См. примечание 13 к Эксперименту 1 главы 2 части II.

<sup>10</sup>См. примечание 17 к Эксперименту 1 главы 2 части II.

<sup>11</sup>См. примечание 16 к Эксперименту 1 главы 2 части II.

### *Эксперимент 2. Восстановительное аминирование амальгамой алюминия в среде водного этанола (выход 74%)*

Для следующей методики справедливы все примечания, данные в предыдущей главе.

При использовании этанола в качестве растворителя следует иметь в виду, что может усложниться отделение осадка окиси алюминия после проведения реакции.

В колбу Эрленмейера на 100 мл помещалось 3 г гранулированной алюминиевой фольги. Фольга амальгамировалась, после чего однократно промывалась этанолом. Последовательно добавлялось: 4 мл этанола, суспензия 2.5 г гидрохлорида метиламина в смеси 1 мл воды и 6 мл этанола, раствор 1.5 г NaOH в 1.4 мл воды и, наконец, раствор 1.95 г кетона в 10 мл этанола. Смесь периодически взбалтывалась и иногда охлаждалась холодной водой.

Экзотермическая реакция начала заканчиваться через приблизительно 1 час 15 минут. Через 2 часа 30 минут от начала смесь представляла собой серую массу с "блестками" непрореагировавшего алюминия. К этой смеси добавлялся раствор 1.5 г NaOH в 1.5 мл воды. При этом смесь разогревалась и происходило выделение газа<sup>1</sup>. Смесь при этом не разделялась<sup>2</sup>. Добавление 0.9 г измельченного твердого NaOH также оставляло смесь без изменений.

Добавлялся раствор 0.6 г NaOH в минимальном количестве воды, после этого частично образовывались комки окиси алюминия. Через 30 минут отстаивания смесь представляла собой комки и тонкую взвесь так и не осевшего до конца оксида алюминия.

Смесь фильтровалась через фильтр Шотта (с мелким диаметром пор), на который был наложен ватный фильтр. Фильтрация шла довольно медленно. Осадок пять раз промывался порциями этанола по 10 мл. С каждой промывкой скорость фильтрации возрастала. Полученный фильтрат бледно-желтого цвета упаривался<sup>3</sup>. К остатку добавлялось 50 мл воды и 3.5 мл конц. соляной кислоты. Полученный раствор промывался тремя порциями хлористого метилена по 10 мл каждая. Далее добавлялось около 5-7 мл раствора 3 г NaOH в 10 мл воды и полученная смесь экстрагировалась четырьмя порциями хлористого метилена по 10 мл каждая. Объединенные экстракты сушились над  $MgSO_4$ . После отфильтровывания осушителя раствор упаривался. Оставшееся бледно-желтое масло растворялось в 10 мл ацетона. К полученному раствору добавлялось около 0.9 мл конц. соляной кислоты (до слабокислой реакции) и еще 10 мл ацетона. Кристаллизация происходила относительно быстро (по сравнению с предыдущим экспериментом). Было выделено три кропа: 1.18 г, 0.55 г и 0.12 г. В сумме получилось 1.85 г (74%) практически белого вещества (третий кроп был слегка желтоватым). Полученное вещество дало один пик на ТСХ (СГ, метанол<sup>4</sup>,  $R_f$  0.15).

#### Примечания

<sup>1</sup>Водорода – в результате реакции с непрореагировавшим алюминием.

<sup>2</sup>См. аналогичную проблему при использовании этанола в качестве растворителя при получении Сине-желтого в *Эксперименте 3 главы 2 части II*.

<sup>3</sup>Было регенерировано 0.92 г гидрохлорида метиламина. См. примечание 5 к предыдущему эксперименту.

<sup>4</sup>На каждые 20 мл элюента добавлялась капля 25% водного раствора аммиака для того, чтобы во время проведения хроматографии исследуемое вещество гарантировано находилось в виде основания.

### *Эксперимент 3. Восстановительное аминирование амальгамой алюминия в среде водного изопропанола, экстракция изопропанолом (выход 66%)*

В стакане объемом 25 мл растворялось 1.62 г метиламин гидрохлорида в 1.6 г воды<sup>1</sup>. Последовательно добавлялось 4.5 мл ИПС, раствор 0.9 г NaOH в 1.3 г воды и, наконец, раствор 1.13 г кетона в 5 мл ИПС.

В колбу объемом 100 мл помещалось 1.5 г гранулированной алюминиевой фольги<sup>2</sup>. Фольга амальгамировалась с помощью 19 мг нитрата ртути<sup>3</sup>. К амальгамированной фольге добавлялся предварительно приготовленный раствор, остаток которого вымывался из стакана с помощью 2 мл ИПС и 1.5 г воды. Сразу устанавливался обратный холодильник. Смесь начинала кипеть. Для охлаждения смесь помещалась в баню с холодной водой. После окончания бурной стадии реакции (шла около 5 минут) колба вынималась из бани. Смесь дополнительно выдерживалась 1 час при периодическом взбалтывании. Добавлялся раствор 0.84 г NaOH в 0.9 г воды. После перемешивания смесь отстаивалась 30 минут, разделяясь на две фазы: внизу – частично гранулированная серая масса, вверху – оранжевая прозрачная жидкость. Верхняя фаза декантировалась, масса около 10 г. Оставшаяся серая масса

дополнительно экстрагировалась двумя порциями ИПС по 10 мл каждая, при этом каждый раз масса становилась все более рассыпчатой. Объединенные ИПС экстракты фильтровались через фильтр Шотта. Полученный прозрачный фильтрат оранжевого цвета упаривался из колбы объемом 100 мл, давая в остатке темно-красное масло. К нему добавлялось 30 мл воды и смесь с избытком нейтрализовалась 0.96 г конц. соляной кислоты. Смесь промывалась пятью порциями хлористого метилена: первая порция 7 мл, остальные по 5 мл. Водная фаза фильтровалась через среднепористый фильтр Шотта (для улучшения разделения при последующей экстракции). Добавлялся раствор 0.75 г NaOH в 5.3 г воды (реакция раствора сильнощелочная). Продукт экстрагировался четырьмя порциями хлористого метилена: 10 + 7 + 7 + 7 мл. Разделение фаз нормальное. Объединенные органически вытяжки сушились прокаленным  $MgSO_4$  несколько часов. После фильтрации раствор упаривался, давая в остатке 0.92 г масла, которое растворялось в 8 мл ацетона и нейтрализовалось до кислой реакции конц. соляной кислотой (0.54 г). Полученный светло-желтый раствор оставлялся в морозильнике. Через сутки раствор без признаков кристаллизации нагревался до комнатной температуры и помещался в холодильник. Через сутки выпавшее вещество отфильтровывалось. Получилось 538 мг бесцветного кристаллического вещества. Маточный раствор после соответствующей обработки дал еще три кропа кристаллов. В сумме по четырем кропам получилось 965 мг (66.2%).

#### Примечания

<sup>1</sup> Реакция растворения эндотермическая, для ускорения растворения требуется подогрев горячей водой.

<sup>2</sup> См. главу 2 части II.

<sup>3</sup> Процедура амальгамирования описана в [3]. См. также Эксперимент 2 главы 2 части II.

#### Эксперимент 4. Восстановительное аминирование амальгамой алюминия в среде водного изопропанола, применение этилацетата вместо хлористого метилена (выход 21%)

В стакане объемом 25 мл растворялось 2.55 г метиламин гидрохлорида в 2.95 г воды. Последовательно добавлялось 5 мл ИПС, раствор 1.54 г NaOH в 2.47 г воды и, наконец, раствор 1.86 г кетона в 8.5 мл ИПС.

В колбу объемом 250 мл помещалось 3.0 г гранулированной алюминиевой фольги<sup>1</sup>. Фольга амальгамировалась с помощью 47 мг нитрата ртути<sup>2</sup>. К амальгамированной фольге добавлялся предварительно приготовленный раствор, остаток которого вымывался из стакана с помощью 8 мл ИПС и 1.12 г воды. Сразу устанавливался обратный холодильник. Смесь начинала кипеть. Для охлаждения смесь помещалась в баню с холодной водой. После окончания бурной стадии реакции колба вынималась из бани. Смесь дополнительно выдерживалась 2 часа при периодическом взбалтывании.

К смеси добавлялся раствор 1.68 г NaOH в 1.88 г воды. Происходила бурная реакция. Смесь разделялась на две фазы: внизу – полужидкая, очень вязкая серая масса, сверху – оранжево-красная прозрачная жидкость. Верхняя фаза декантировалась, масса 19.16 г. Оставшаяся серая масса дополнительно экстрагировалась тремя порциями ИПС по 10 мл каждая. Экстракты объединялись и фильтровались через бумажный фильтр. Фильтрат упари-

валяся из колбы объемом 100 мл при температуре бани 140°C. Остаток – практически черное масло. Добавлялось 50 мл воды и 1.03 г конц. соляной кислоты (до уверенной кислой реакции). Смесь промывалась пятью порциями этилацетата: первая порция 15 мл, остальные по 10 мл.

Добавлялось 5.82 г раствора 0.91 г NaOH в 8.11 мл воды. Раствор стал черным. Производилась экстракция тремя порциями этилацетата: 15 + 10 + 10 мл. Разделение фаз (особенно после первой экстракции) очень плохое. Объединенные органические вытяжки сушились  $MgSO_4$ . После удаления растворителя осталось 0.82 г темно-коричневого масла. Масло растворялось в 10 мл ацетона, добавлялась конц. соляная кислота до кислой реакции (0.44 г). Смесь помещалась в морозильник. Через двое суток осадок отфильтровывался, комки раздавливались, продукт промывался ацетоном. После сушки получено 470 мг светло-коричневого кристаллического вещества. Из маточника получено еще два кропа. Общая масса полученного вещества 798 мг. Полученное вещество растворялось при кипячении с обратным холодильником в 50 мл ацетона. Раствор обрабатывался активированным углем, фильтровался, упаривался до объема 10 мл. Смесь отстаивалась в холодильнике 2 часа. После фильтрации промывки и сушки получено 512 мг (21.3%) чуть сероватого кристаллического вещества. Из маточника удалось выделить еще 38 мг серого кристаллического вещества, которое отбрасывалось.

#### *Эксперимент 5. Восстановительное аминирование амальгамой алюминия в среде водного изопропанола. Изменение порядка добавления реагентов (выход 60%)*

К круглодонную колбу объемом 250 мл последовательно помещалось 1.50 г метиламин гидрохлорида и 1 мл воды. Смесь перемешивалась до растворения твердой фазы, далее добавлялось 4 мл ИПС, раствор 0.9 г NaOH в 2 мл воды, еще 1 мл воды и в конце раствор 1.19 г кетона в 8 мл ИПС. Смесь перемешивалась взбалтыванием колбы. Добавлялось 1.2 г алюминиевой фольги в виде гранул<sup>1</sup>. Гранулы алюминиевой фольги тщательно разминались со смесью, чтобы полностью пропитаться жидкостью. Добавлялся раствор 36 мг  $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$  в 2 мл воды. Смесь тщательно перемешивалась. Устанавливался обратный холодильник. Реакция начиналась примерно через одну-две минуты. Реакция проявлялась в спокойном кипении смеси. Внешнего охлаждения не требовалось. Всего кипение продолжалось около 30 минут. Далее смесь отстаивалась полтора часа. Получилась серая неоднородная масса. К ней добавлялся раствор 2.02 г NaOH в 2 мл воды. Смесь отстаивалась 15 минут при периодическом помешивании. В конце смесь разделилась на две фазы. С помощью декантации отделялась верхняя фаза – красно-оранжевая прозрачная жидкость массой около 7 г. Оставшаяся серая полужидкая нижняя фаза промывалась 10 мл ИПС<sup>2</sup>. ИПС фазы объединялись и упаривались на масляной бане, в конце в вакууме водоструйного насоса. В колбу с получившимся коричневым маслом добавлялось 30 мл воды и 1.50 г конц. соляной кислоты (кислая реакция). После растворения масла полученный раствор промывался пятью порциями хлористого метилена по 10 мл каждая. Добавлялся раствор 1.03 г <sup>3</sup> NaOH в 9.69 г воды. Смесь экстрагировалась пятью порциями хлористого метилена по 10 мл каждая<sup>4</sup>. Объединенные вытяжки сушились свежeproкаленным  $MgSO_4$  в течение 3 часов. После удаления растворителя осталось коричневое масло массой 0.93 г<sup>2</sup>.

1.03 г полученного основания растворялись в 15 мл ацетона. Раствор подкислялся конц. соляной кислотой до кислой реакции по универсальной индикаторной бумаге (потребовалось 0.64 г). Смесь помещалась в холодильник на 12 часов. Выпавшее вещество отфильтровывалось, промывалось ацетоном и сушилось, давая 593 мг (кроп 1) розоватого кристаллического вещества. Фильтрат, объединенный с промывочными фракциями, упаривался до 5 мл, снова помещался в холодильник. Повторяя эти операции, было получено еще 3 кропа. Общая масса полученного кристаллического вещества составила 1038 мг.

Для очистки вещество перекристаллизовывалось из смеси ИПС-ацетон. Для этого полученный продукт растворялся при нагреве (в стакане объемом 25 мл) в 10 мл ИПС. Смесь фильтровалась через фильтр Шотта. Полученный раствор разбавлялся 20 мл ацетона. Смесь быстро кристаллизовалась. После фильтрации, промывки ацетоном и сушки было получено 481 мг практически бесцветного кристаллического вещества. Маточный раствор, объединенный с промывочными фракциями, после повторения обработки (упаривания, охлаждения, отстаивания) дал еще два кропа вещества. Общая масса по трем кропам составила 928 мг (60.5%). Смесь кропов имела температуру плавления 152-155°C.

#### Примечания

<sup>1</sup> См. главу 2 части II.

<sup>2</sup> Дополнительная экстракция реакционной смеси двумя порциями ИПС по 10 мл каждая позволила получить еще 0.10 г основания (т.е. всего получилось 1.03 г основания). Трудоемкость операций по разделению фаз говорит о нецелесообразности выделения этого остаточного количества.

<sup>3</sup> pH~12 уже после добавления менее чем половины объема этого раствора

<sup>4</sup> Трудное разделение фаз. См. примечание 12 к Эксперименту 1 главы 2 части II и примечание 3 к Эксперименту 1 главы 1.1 части III.

### 3. Литература

1. Ames, M. M., Castagnoli, N., Jr. J. Labeled Compd., **10**, 195 (1974)
2. H. B. Hass et al J. Org. Chem., **15**, 8-14 (1950)
3. Shulgin A. and Shulgin A. "Pihkal", Tranform Press, 2000, p.733-739, Synthesis #109
4. Kabalka, G.W. and Goudgaon, N.M. Synth. Commun., **18**, 693 (1988)
5. Antonino Corsaro et al Synthesis, **2001**, Issue 13, 1903-1931
6. Sandhyamayee Sahu et al Indian J. Chem., **47B**, 259-271 (2008)
7. Dmitrii S. Bolotin et al Chem. Rev., **117**, 13039–13122 (2017)

## Часть IV. Реагенты и растворители

### 1. Растворители

Приводится ряд доступных в бытовом отношении растворителей, которые могут быть использованы в данном практикуме. Выбор доступных растворителей, в том числе и применимых для целей практикума, этим рядом не ограничивается. Более того, некоторые растворители, например, ацетон, хлороформ, этилацетат или диэтиловый эфир могут быть изготовлены самостоятельно. Здесь на аспектах их синтеза мы останавливаться не будем.

#### 1.1 Метанол

Или метиловый спирт.

В данном практикуме рассматривается только как один из растворителей пригодных для экстракции пиперина из черного перца.

При работе с метанолом следует помнить: метанол яд! Пары метанола ядовиты!

Работать с метанолом в бытовых условиях следует лишь в крайнем случае – при отсутствии адекватной альтернативы.

Доступным бытовым источником метанола является топливо для радиоуправляемых моделей с калильными ДВС. Для получения метанола следует использовать топливо без добавки нитрометана (топливо с добавкой нитрометана также представляет весьма и весьма сильный интерес, но не в рамках данного практикума).

**Использовалось топливо с формальным составом: 20% касторового масла, 80% метанола.**

**В круглодонную колбу емкостью 1 л помещалось 574 г (около 700 мл) топлива. Добавлялись кипятильники и смесь перегонялась при нагреве на водяной бане. Фракция, кипящая до 64°C (объемом 25 мл), была отброшена. При неторопливой отгонке, не допуская перегрева паров для корректного контроля температуры отгонки, собиралась основная фракция 64-66°C (в основном 64°C с повышением до 66°C в конце). Объем фракции 480 мл.**

#### 1.2 Этанол

Или этиловый спирт.

Наиболее часто используемый растворитель данного практикума. Оптимален для экстракции пиперина из черного перца. Используется при гидролизе пиперина. Используется при выделении метиламин гидрохлорида и для очистки нитростиренов. Ключевой реактив в синтезе нитроэтана. Может заменять изопропанол в реакциях восстановления на амальгамированном алюминии. Да и вообще, замечательное средство для мытья рук и лабораторной посуды.

Оптимально купить этанол в виде питьевого спирта или антисептического 95%-го раствора где-нибудь на просторах инета, причем сразу литров десять. Если этанола нужно мало или если купить оптом не получается, можно получить его, например, из водки. Проще всего перегнать водку на хорошей колонке. Если делать качественный ректификационный аппарат не хочется, можно отделить избыток воды из водки с помощью поташа. При этом в моем случае получался спирт с концентрацией 94vv% (объемных процентов), что вполне достаточно для целей данного практикума. Для уменьшения расхода осушителя процедуру следует разбить на несколько стадий. Для измерения крепости спирта следует приобрести спиртовой ареометр.

Для тестового эксперимента использовался образец самой дешевой водки, на момент покупки представленной в соответствующем магазине. Согласно наклейке на бутылке объем 500 мл, крепость 40°. Измерение массы нетто показало величину 471 г. Объем немного меньше 500 мл. Концентрация несколько меньше 40vv%.

К содержимому бутылки добавлялось 150 г  $K_2CO_3$ . Смесь перемешивалась и отстаивалась до полного растворения твердого вещества и разделения смеси на две фазы. Верхний слой отделялся. Его масса 209.7 г, объем 242 мл, концентрация в нем спирта 77vv%. К нему добавлялось 60 г  $K_2CO_3$ . Процедура разделения фаз повторялась. Снова отделялся верхний слой. Его масса 154.3 г, объем 189 мл, концентрация спирта 94vv%. Полученный спирт дополнительно сушился 10 г  $K_2CO_3$  в течение 12 часов, причем осушитель остался твердым. Далее производилась перегонка из колбы объемом 250 мл на водяной бане, собиралась фракция в диапазоне 77.5-78°C. Остаток в исходной колбе – несколько миллилитров.

Масса полученного спирта 140.2 г, объем 170 мл, концентрация 94vv% (выход 85%).

Использованный  $K_2CO_3$  регенерировался упариванием из растворов в эмалированной посуде до рассыпчатого состояния и затем сушкой остатка при 300°C.

### 1.3 Изопропанол

Или изопропиловый спирт (в прописях используется сокращение "ИПС").

В рамках данного практикума изопропиловый спирт рассматривается как один из растворителей пригодных для экстракции пиперина из черного перца. Однако основное его использование – растворитель в реакциях восстановления на амальгамированном алюминии, где в случае необходимости он может быть заменен на этанол.

Изопропанол – доступный в бытовом отношении растворитель. Продается в строительных и некоторых других специализированных нехимических магазинах. Часто чистота продаваемого спирта соответствует спецификации на этикетке, но в отдельных случаях качество спирта может оказаться значительно ниже заявленного. Так например, в качестве одного из пробных экземпляров я приобрел *"Очиститель универсальный. Спирт изопропиловый абсолютированный"* в виде пластикового флакона емкостью 100 мл. "Абсолютированный" – обозначает, в частности, отсутствие воды. Данный экземпляр оказался содержащим воду в количестве, вероятно, близкому к соответствующему азеотропу (азеотроп изопропанол-вода содержит 12.6% воды и кипит при 80.3°C/760 мм.рт.ст [1]). Практически все содержимое флакона выкипало при 80°C и при добавлении карбоната калия высаживалась тяжелая жидкая фаза.

Очистка от воды осуществлялась, как и в случае с этанолом, с помощью  $K_2CO_3$ .

84 г "Спирта изопропилового абсолютированного" смешивалось с 10 г свежепрокаленного  $K_2CO_3$ . Смесь перемешивалась и недолго отстаивалась. Осадок карбоната превратился в белую полужидкую массу. Спирт декантировался. Его масса составила 77.4 г. Добавлялось еще 10 г  $K_2CO_3$ . Смесь перемешивалась и оставлялась на 24 часа. Осадок снова превратился в белую полужидкую, но более твердую, чем в прошлый раз, массу. Спирт декантировался, масса 74 г. Эта процедура повторялась еще раз. После нее осадок поташа остался рассыпчатым. Смесь фильтровалась. Масса фильтрата 66.5 г.

Температура кипения полученного спирта все еще была на 0.5°C ниже ожидаемой<sup>1</sup>.

К полученному спирту добавлялось 7.0 г NaOH. Смесь оставлялась на отстаивание на 30 часов. Гранулы NaOH разбухли, занимая весь объем жидкости. Смесь перемешивалась, отфильтровывалась на фильтре Шотта с отжимом. Фильтрат весил 42.3 г. Жидкость перегонялась. Предгон отбрасывался и собиралась фракция, кипящая при 82°C <sup>2</sup> (отгонка почти досуха). Масса дистиллята 35.6 г.

### Примечания

<sup>1</sup> Такой спирт после перегонки, очевидно, вполне пригоден для целей практикума. Дальнейшая сушка NaOH носила исследовательский характер.

<sup>2</sup> Приводится цифра в пересчете на атмосферное давление 760 мм.рт.ст. Для расчета температуры кипения чистого изопропанола в зависимости от значения атмосферного давления можно пользоваться следующей формулой (одной из форм записи уравнения Антуана):

$$T[^\circ\text{C}] = \frac{1357.427}{4.8610 - \log_{10}\left(\frac{P[\text{mmHg}]}{750.06}\right)} - 197.336$$

Формула справедлива в диапазоне давлений 248-999 mmHg.

В любом случае покупной изопропанол следует протестировать на чистоту. Для этого следует перегнать небольшое количество. Чистый изопропанол должен перегоняться при стабильной температуре (см. примечание 2 к прописи выше) досуха. Также в сухом растворителе поташ остается рассыпчатым.

## 1.4 Ацетон

В практикуме основная задача ацетона – финальное выделение и очистка получающихся органических оснований. Для ее реализации ацетон должен быть чистым и безводным.

Для очистки технического ацетона из строительных магазинов производится обработка марганцовкой, сушка поташом и перегонка со сбором требуемой фракции. Попадавшийся мне технический ацетон не содержал большое количество примесей и был сравнительно безводным, поэтому процедура очистки была несложной. Какой-нибудь другой "ацетон" может оказаться не таким хорошим. Нормальный технический ацетон не должен высаживать водную фазу при добавлении поташа – поташ должен оставаться рассыпчатым. Если ацетон содержит воду, то лучше, вероятно, найти ацетон другой торговой марки или в крайнем случае вначале перегнать его, собирая фракцию вблизи 56°C, тщательно осушить поташом, затем проводить общую очистку, как указано в примере.

В колбу объемом 250 мл помещалось 140 мл технического ацетона. Добавлялось 80 мг тонкоизмельченного  $\text{KMnO}_4$  (осторожно, много добавлять нельзя!). Смесь кипятилась с обратным холодильником на водяной бане (верх обжат фольгой для предотвращения попадания влаги из воздуха). Цвет раствора из фиолетового перешел в красно-коричневый. После этого добавлялось еще 60 мг тонкоизмельченного  $\text{KMnO}_4$  и смесь кипятилась еще 30 минут. Раствор темный, мутный, но в тонком слое – фиолетовый<sup>1</sup>. Добавлялось 15 г тонкоизмельченного в ступке свежeproкаленного  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Смесь оставлялась на 48 часов в закрытой колбе, жидкая фаза отфильтровывалась через складчатый бумажный фильтр и перегонялась<sup>2</sup> (кипяильники!). При пере-

гонке нагрев на водяной бане неспешный, чтобы не перегревать пары и можно было бы точно контролировать температуру<sup>3</sup>. Собирается фракция, кипящая в диапазоне 56.0-56.5°C<sup>4</sup>. Если исходный ацетон был сравнительно чистый, то и предгон и остаток в колбе будут сравнительно небольшие – порядка 10 мл.

### Примечания

<sup>1</sup> Если фиолетовый цвет не проглядывается, следует профильтровать смесь через бумажный фильтр. В фильтрат снова добавить немного марганцовки и прокипятить. Повторять до тех пор, пока марганцовка не перестанет реагировать. Много марганцовки сразу ни в коем случае не добавлять.

<sup>2</sup> При подозрении, что осушитель впитал воду, следует повторять процесс осушки, пока новая порция осушителя уже не будет менять внешний вид.

<sup>3</sup> Если дистиллята собрано сравнительно немного, а температура уже вышла за требуемый диапазон, то возможно идет перегрев колбы и соответственно паров. При этом следует снизить скорость отгона вплоть до значения 1 капля в несколько секунд.

<sup>4</sup> Не забывать поправку на давление и погрешность градусника.

## 1.5 Этилацетат

Или этиловый эфир уксусной кислоты (в прописях используется сокращение "ЭА").

В данном практикуме этилацетат в большинстве случаев является хорошей заменой хлористому метилу. Исключением, пожалуй, является выделение оснований после проведения реакций восстановления на амальгамированном алюминии: здесь его применение может (чувствительно) снизить выход. Кроме этого, этилацетат – растворитель в реакции восстановления нитростиренов хлоридом олова до соответствующих кетонов. Эта реакция альтернативна реакции восстановления железом в уксусной кислоте.

Следует помнить, что этилацетат, в отличие от хлористого метилена, легче воды.

Этилацетат можно купить в строительных магазинах. Распространен довольно широко. Может проходить под разными торговыми наименованиями, поэтому нужно смотреть состав. Например, один из импортных растворителей, попавших в поле моего зрения, оказался весьма чистым этилацетатом, не требующим очистки, разве что перегнать. Также этилацетат можно купить в ряде интернет-магазинов, в том числе посвященным всяким хобби.

В любом случае покупной этилацетат следует перегнать. Если перегонка идет вблизи 76-77°C, то дальше можно не очищать. Если отгон проходит при более низких температурах, то не исключены примеси этанола и воды. Тройной азеотроп вода:этанол:этилацетат кипит при 70.23°C и содержит 9wt% воды и 8.4wt% этанола. Двойной азеотроп вода: этилацетат кипит при 70.38°C и содержит 8.47wt% воды. Двойной азеотроп этанол: этилацетат кипит при 71.81°C и содержит 30.98wt% этанола [1]. Также среди примесей грязного этилацетата может быть уксусная кислота.

Присутствие уксусной кислоты проверяют реакцией с раствором соды или поташа. В случае наличия, производится промывка этилацетата 15-20%-м раствором поташа или насыщенным раствором соды. Далее, если необходимо, производится обезвоживание и удаление спирта. Удаление спирта производится встряхиванием с насыщенным раствором хлористого кальция. Сушка также осуществляется хлористым кальцием. При этом довольно много этилацетата теряется. После сушки производится перегонка.

Следует заметить, что для большинства целей практикума (за исключением разве что восстановления хлоридом олова) обезвоживать этилацетат не требуется.

## 1.6 Диэтиловый эфир

В данном практикуме может использоваться для замены хлористого метилена. Использовать диэтиловый эфир нежелательно вследствие высокой пожароопасности и высокой летучести паров (а также подозрительного запаха). При хранении эфир накапливает взрывчатые пероксиды (процесс ускоряется на свету). Перегонять эфир, предварительно не разрушив пероксиды, недопустимо. Да и использовать эфир с пероксидами для экстракции тоже не нужно. Кроме этого, эфир не удобен из-за высокой относительно хлористого метилена способности адсорбировать воду (около 1 грамма на 100 мл), из-за чего эфирные экстракты требует более тщательной осушки.

Следует помнить, что диэтиловый эфир легче воды. Для разрушения образующихся пероксидов хранить эфир можно над твердой щелочью (нельзя сыпать щелочь в эфир, предварительно не разрушив содержащиеся в нем пероксиды!).

Источником диэтилового эфира могут быть некоторые образцы топлива для авиамодельных компрессионных двигателей. Ориентироваться, очевидно, следует по указанному составу. Также в случае подходящего состава, вероятно, возможен вариант использования аэрозолей для быстрого запуска двигателя.

**В эксперименте использовалось топливо для компрессионного авиамодельного (дизельного) микродвигателя с содержанием эфира около 30% (остальное керосин и касторовое масло). 1 литр топлива перегонялся на водяной бане до прекращения отгонки дистиллята. Было собрано 218 мл (156 г) эфира.**

## 1.7 Хлористый метилен

Дихлорметан или метиленхлорид (в прописях используется сокращение "МХ").

В рамках данного практикума, пожалуй, наиболее удобный растворитель для экстракции органических веществ из водной фазы.

Достаточно удобным источником хлористого метилена является отечественного производства смывка для старой краски. Обычно продается в бутылках объемом 0.5 л из темного или светлого стекла.

В составе указывается "метилен хлористый". Может содержать или практически не содержать уксусную кислоту. Также может содержать, судя по запаху, ДМСО. Как правило, визуальное смывка включает в себя три фазы: небольшая нижняя прозрачная фаза переходит во вторую – белую стеаринообразную, сверху над которой находится прозрачная или мутная фаза.

Отгонку хлористого метилена следует проводить непосредственно из бутылки, чтобы не пачкать аппаратуру. Насадку можно зафиксировать сантехническим фторопластовым фумом. При перегонке для эффективного охлаждения следует использовать длинный холодильник Либиха и как можно более холодную воду (если вода не очень холодная, можно собирать выходящий из холодильника хлористый метилен под лед).

---

**Использовалась смывка без уксусной кислоты, объем 0.5 л:**



Перегонка осуществлялась при нагреве на водяной бане, в качестве которой использовалась кастрюля достаточного объема. Бутыль должна быть приподнята относительно дна кастрюли. Вода должна закрывать нижние 40-50 мм бутылки. В бутыль должны быть кинуты кипятильники!

В начале нагрева плавилась белая масса внизу, смешиваясь с нижней фазой (которая главным образом состоит из хлористого метилена), при этом белая масса образовывала "пробку". Эту пробку выталкивало вверх вместе с пеной (опасность выброса в холодильник), при этом белая масса распределялась в водной фазе, давая мутную смесь<sup>1</sup>. Отгон начинался при температуре бани 60°C, температура паров в верхней части насадки 37.5°C. Отгон большей части производится при температуре бани 60-70°C, при этом температура паров 38°C. Для уменьшения испарения продукта скорость отгона должна быть такой, чтобы каждая капля дистиллята падала отдельно, т.е. не следует допускать, чтобы дистиллят лился струйкой.

По мере спада скорости образования дистиллята бутыль погружалась ниже, так чтобы вода закрывала нижние 10 см бутылки. Температура бани увеличивалась до кипения. Отгон завершался, когда скорость образования дистиллята становилась менее 10 капель в минуту. В конце температура паров 39°C.

Полученный дистиллят мутный. Масса 158.81 г, объем 123.4 мл. Отделялось небольшое количество воды. Ощущался запах ДМСО.

Дистиллят промывался 40 мл насыщенного раствора  $\text{NaHCO}_3$  (выделения газа не было)<sup>2</sup> и далее 50 мл воды. Разделение фаз при всех промывках хорошее. Объем остатка около 114 мл. Продукт сушился над безводным  $\text{CaCl}_2$ , осушитель отфильтровывался, фильтрат перегонялся. Температура паров в верхней части насадки 39-39.5°C. Отгон шел практически досуха. Время

**перегонки составило 19 минут. Масса дистиллята 139.61 г, объем около 105 мл<sup>3</sup>.**

### Примечания

<sup>1</sup> Возможно, перед перегонкой следует встряхнуть бутыл.

<sup>2</sup> При наличии в смывке уксусной кислоты (определяется по характерному запаху) вначале дистиллят промыть дважды водой, только затем содой, чтобы исключить сильный выброс углекислого газа при промывке.

<sup>3</sup> Смывки с уксусной кислотой давали похожий выход.

Хлористый метилен также может продаваться в качестве клеев для пластмассы и даже под названием дихлорэтан (ДХЭ). Купленный мной клей под названием "Клей для пластмассы ДХЭ 40 г" с указанным составом "дихлорэтан 30 мл" на проверку неожиданно оказался хлористым метиленом. Содержимое четырех стеклянных флаконов имело массу 189 грамм. Это количество перегонялось. Первые 16 грамм отгона с пониженной температурой кипения отбрасывались. Далее собиралась основная фракция (температура кипения около 40°C), масса которой оказалась 163 грамма. В исходной колбе осталось несколько миллилитров практически черной жидкости. Замер плотности показал величину 1.31 г/см<sup>3</sup>, что хорошо согласуется с плотностью хлористого метилена (1.3255 при 20°C).

Этот продукт был успешно использован в различных синтезах в рамках данного практикума.

## 1.8 Дихлорэтан

Потенциальная замена хлористого метилена. Температура кипения 83.5°C, что несколько менее удобно при использовании, если сравнивать с хлористым метиленом. При экстракции нитроэтана (см. *Эксперимент 3 главы 2.2.1*) могут возникнуть трудности с разделением из-за небольшой разницы в температурах кипения. Иногда под видом дихлорэтана в товарах бытовой химии продается хлористый метилен (см. *главу 1.7*).

## 1.9 Хлороформ

Хорошая замена хлористого метилена. Температура кипения 61°C. Коммерчески недоступен или малодоступен. Однако несложно получается из этанола или ацетона и хлорной извести (или гипохлорита натрия) [32, стр.183-184], [33]. Если получать хлороформ такими методами, в целях экономии его стоит использовать только для выделения нитроэтана и в конечной очистке и экстракции аминов. В остальных синтезах можно без проблем использовать этилацетат.

При работе следует тщательно защищать кожу и глаза от попадания хлороформа. Перчатки и очки обязательны. Хлороформ легко диффундирует через резиновые перчатки – это следует иметь в виду, чтобы не допустить поражения кожи рук.

# 2. Органические полупродукты

## 2.1 Метиламин

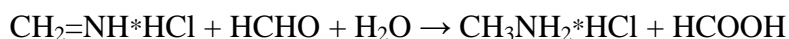
Из относительно несложных и, главное, доступных методов получения метиламина можно выделить три:

- реакция Гофмана с ацетамидом и хлорной известью
- реакция формалина (водного раствора формальдегида) с нашатырем (хлоридом аммония)
- реакция уротропина (гексаметиленetetрамина) с соляной кислотой

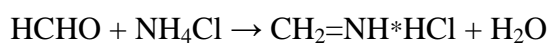
Описание методики реакции Гофмана с хлорной известью для получения метиламина из ацетамида подробно описана в [2]. Здесь остается вопрос о возможности работы с коммерчески доступными образцами гипохлорита. При желании раствор гипохлорита может быть получен из хлора и водной щелочи [3]. Ацетамид можно получить из аммиака или мочевины и уксусной кислоты или, например, из этиацетата и аммиака [4, стр.401-403].

Здесь я подробно останавливаться на этом методе не буду.

Второй и третий методы по большому счету аналогичны с химической точки зрения. Механизм реакции в общем виде сводится к восстановлению метиленимина формальдегидом:



В реакции с формалином метиленимин образуется из формальдегида и нашатыря:



В реакции с уротропином метиленимин и формальдегид формально образуются при кислотном гидролизе уротропина.

Реакция не останавливается на образовании метиламина. Метиламин взаимодействует со свободным формальдегидом, давая после восстановления диметиламин и далее триметиламин. Таким образом, в конце реакции получается смесь солянокислых солей аммиака и разных аминов, от которых гидрохлорид метиламина хорошо отделяется кристаллизацией из этанола.

Я пробовал еще один метод получения метиламина – восстановление нитрометана. Нитрометан в смеси с метанолом и маслами используется в качестве топлива для ДВС радиоуправляемых моделей. Разделить их можно перегонкой при нормальном давлении. Нитроалканы, особенно низшие, в общем случае не очень охотно восстанавливаются до соответствующих аминов, особенно в нейтральной и тем более щелочной среде. Точнее, восстанавливаются они хорошо, но побочные реакции конденсации с промежуточными продуктами восстановления сильно снижают выход по целевому продукту. В общем случае исправить ситуацию можно, проводя восстановление в сильноокислой среде, например, железом [5, 6]. Тем не менее, я решил все же попробовать восстановление в нейтральной среде амальгамой алюминия в спирте. Выход получился весьма низкий – 13% для метиламина из нитрометана и 8% для этиламина из нитроэтана.

### **2.1.1 Получение гидрохлорида метиламина из формальдегида и хлорида аммония**

Методика взята из [4, стр.414-415]. В реакции я использовал обычный 33%-й формалин. Принципиально раствор формальдегида доступен в виде аптечных препаратов. Концентрация формальдегида в аптечных препаратах, как правило, несколько процентов. Вероятно, несколько модифицировав методику, можно использовать растворы и такой концентрации.

Хлористый аммоний в случае необходимости можно получить, пропуская аммиак (см. главу 3.4.3) над разбавленной соляной кислотой (см. главу 3.3.1).

**Собирался обычный перегонный аппарат. В исходную колбу объемом 250 мл помещалось 105 мл формалина и 50 г хлорида аммония. Также в перегонную колбу помещался градусник, опущенный ниже уровня жидкости. Смесь постепенно нагревалась до 106°C и выдерживалась при этой температуре 1 час. Далее колба охлаждалась холодной водой до комнатной температуры, выпавший осадок отфильтровывался и отбрасывался. Колба снова на-**

гревалась и отгонка продолжалась. После достижения температуры 115°C колба снова охлаждалась, осадок отфильтровывался и отбрасывался. Фильтрат упаривался в вакууме водоструйного насоса при нагреве на масляной бане. Упаривание продолжалось до полного затвердения массы. Полученный осадок кипятился с 60 мл хлороформа<sup>1</sup> (для удаления примесей диметиламин и триметиламин гидрохлоридов), после чего отфильтровывался и перекристаллизовывался из обезвоженного этанола<sup>2,3</sup>. Перекристаллизация была проведена в три кропа общей массой 9.7 г.

### Примечания

<sup>1</sup> Эту фазу можно пропустить.

<sup>2</sup> Обезвоживание проводилось азеотропной отгонкой с бензолом: перегонялась смесь 100 мл 96% этанола и 50 мл бензола. Перегонка заканчивалась, когда температура паров достигла 75°C. При этом объем дистиллята составил 90 мл. Дистиллят отбрасывался, а обезвоженный спирт, оставшийся в исходной колбе, использовался для перекристаллизации без дальнейшей очистки.

<sup>3</sup> Для целей практикума для перекристаллизации можно использовать обычный 96% спирт (небольшая примесь хлорида аммония в конечном продукте не влияет на качество конечных продуктов).

### 2.1.2 Получение гидрохлорида метиламина из уротропина и соляной кислоты

Для получения метиламина была использована адаптированная методика из [4, стр.414-415]. Вместо хлорида аммония и формалина используем уротропин:



Из уротропина (гексаметиленetetрамина) изготавливают таблетки сухого горючего. Таблетки можно использовать как есть – без дополнительной очистки. Иногда на таблетки наносится запальный состав – его нужно аккуратно отделить ножом. Если есть сомнение, что данный образец сухого горючего является уротропином (теоретически такое может быть), можно провести небольшое исследование. Во-первых, следует помнить, что уротропин растворяется в воде (в отличие, скажем, от метальдегида). Во-вторых, кислотный гидролиз уротропина дает аммиак и амины, легко узнаваемые по запаху при подщелачивании полученного после гидролиза раствора. Для тестового гидролиза в столовую ложку помещается около 0.1 г тестируемого порошка, добавляется приблизительно четверть миллилитра аккумуляторной серной кислоты и смесь нагревается до кипения на открытом пламени. После того как большая часть жидкости испарится (осторожно, летит много маленьких брызг) и останется пузырящаяся белая масса, нагрев прекращается и к полученной массе добавляется около полуграмма 50% раствора NaOH (в это время может произойти бурная реакция кислоты со щелочью с разбрызгиванием, поэтому следует предпринять соответствующие меры предосторожности). Полученную смесь нужно аккуратно понюхать. Если есть запах аммиака, то тестируемое сухое горючее с высокой степенью вероятности содержит уротропин. Для надежности следует подогреть полученную смесь до кипения. Запах аммиака при этом усиливается (в целях безопасности не следует нюхать непосредственно смесь, а лишь шлейф пара, образующегося при движении ложки в горизонтальной плоскости). Чтобы не напрягать нос, можно к нагретой смеси поднести стеклянную палочку, смоченную в соляной кислоте. При наличии аммиака образуется белый туман хлористого аммония.

Для выделения целевого продукта используется различие растворимости в спирте продуктов реакции – хлористого аммония и гидрохлоридов метиламина, диметиламина и триметиламина. Идеально было бы использовать абсолютированный этанол, но в целях упрощения эксперимента был

использован 96%-й ректификат. Был проведен ряд экспериментов по оценке растворимости продуктов в 96% этаноле и изопропиловом спирте. Эти данные в граммах на 100 мл растворителя приведены в Таблице 1.

Таблица 1

исследуемое вещество	96% этанол				изопропанол	
	-20 °C	0 °C	20 °C	при кипении	25 °C	при кипении
хлорид аммония	–	0.7	–	1.3	–	0.13
метиламин гидрохлорид	–	6	–	24	1	2.6
диметиламин гидрохлорид	>18	–	>33	–	7	>27

Таким образом, 96% этанол хорошо подходит для перекристаллизации, однако после перекристаллизации в продукте можно ожидать наличие более 3% хлористого аммония. Для целей практикума это вполне допустимо. Если нужен более чистый продукт, то можно рекомендовать перекристаллизацию из абсолютного этанола. Изопропанол значительно хуже растворяет гидрохлорид метиламина, поэтому его использование для перекристаллизации в данном случае нецелесообразно.

**В круглодонную колбу объемом 250 мл помещалось 87 мл 22.5% соляной кислоты (597 ммоль) и 20.5 г (146 ммоль) грубоизмельченного уротропина (сухое горючее). К колбе подсоединялась насадка для перегонки, через верхнее горло которой в колбу до дна опускался градусник. Подключался холодильник и начиналась отгонка при нагреве на масляной бане.**

**После достижения температуры смеси 106 °C дальнейший отгон проводился при поддержании этой температуры до момента, когда прекращал образовываться дистиллят. При этом было собрано 25.5 мл дистиллята.**

**Динамика отгона:**

Таблица 2

относительное время, мин	температура смеси, °C	объем собранного дистиллята, мл
0	25	0
32	105	21
45	105.5	24.3
65	106	25.5

**Дистиллят отбрасывался, исходный раствор выливался в стакан объемом 100 мл, охлаждался холодной водой при взбалтывании до выпадения кристаллической массы и оставлялся на отстаивание в холодильнике (при температуре 8-10 °C). Через 5 часов смесь фильтровалась. Осадок суспензировался в 20 мл этанола, недолго нагревался при температуре кипения и снова отфильтровывался. Осадок (после сушки весил 8.7 г) отбрасывался. Объединенные фильтраты отгонялись в той же аппаратуре до достижения температуры 138 °C. При этом было собрано 47.5 мл дистиллята. В конце отгона в смеси начал выпадать осадок.**

**Динамика отгона:***Таблица 3*

относительное время, мин	температура смеси, °C	объем собранного дистиллята, мл
–	начало кипения	0
0	115°C	20.5
13	120°C	27.5
33	127°C	39.5
50	131°C	43.5
54	137°C	45.5
54	138°C	47.5

Дистиллят отбрасывался, исходная смесь выливалась в стакан объемом 100 мл и недолго отстаивалась в бане с холодной водой. Осадок отфильтровывался, дважды ресуспендировался в кипящем этаноле (порции объемом 20 мл и 10 мл). Осадок (после сушки 5.7 г) отбрасывался. Объединенные фильтраты отгонялись до достижения температуры 140°C. При этом было собрано 27 мл дистиллята.

**Динамика отгона:***Таблица 4*

относительное время, мин	температура смеси, °C	объем собранного дистиллята, мл
0	начало кипения	0
10	117°C	23
14	131°C	25
19	140°C	27

Дистиллят отбрасывался, исходная смесь выливалась в стакан объемом 100 мл и упаривался, пока внутренняя температура не достигла 190°C.

Стакан охлаждался. После того как масса затвердела, добавлялось 50 мл 96%-го этанола. Комки вещества раздавливались шпателем. Смесь некоторое время (около 1-2 минуты) нагревалась при температуре кипения и перемешивании шпателем, после чего фильтровалась горячей. Осадок (после сушки 1.35 г) отбрасывался.

Фильтрат охлаждался холодной водой и затем в морозильнике (–18°C), отстаивался. Осадок отфильтровывался (фильтрат желтого цвета) и промывался тремя порциями этанола: 5 + 10 + 10 мл с комнатной температурой (27°C). После сушки в духовке при 100°C получено 5.44 г бесцветного вещества (кроп 1). Объединенные фильтраты сильно упаривались. После охлаждения осадок отфильтровывался и промывался тремя порциями этанола: 10 + 10 + 5 мл с комнатной температурой (вещество заметно растворяется). Осадок после сушки 0.59 г (кроп 2). Объединенный фильтрат спонтанно кристаллизовался. После охлаждения в морозильнике осадок отфильтровывался. Вначале на фильтре его относительно много, но после промывки 10 + 10 мл этанола с комнатной температурой его осталось значительно меньше. После сушки 0.54 г (кроп 3). Объединенные фильтраты сильно упаривались. Остаток разбавлялся 10 мл этанола. После охлаждения холодной водой и начала кристаллизации смесь некоторое время выдерживалась в морозильнике. Осадок отфильтровывался и промывался 5 + 5 мл ледяного (охлажден в морозильнике) этанола. После сушки получено 1.97 г вещества (кроп 4). Таким образом, общий выход составил: 5.44 + 0.59 + 0.54 + 1.97 = 8.54 г (126 ммоль,

28.8%). Продукт гигроскопичен. Сушить следует сразу после отфильтровывания и промывки спиртом на стеклянном, глазированном или эмалированном основании (не на бумаге и не на открытом металле) при 100°C в заранее разогретой духовке. Хранить в плотно закрытой банке.

### **2.1.3 Метиламин и этиламин восстановлением соответствующих нитроалканов амальгамой алюминия**

3 г алюминиевой фольги измельчалось на небольшие кусочки и помещалось в 100 мл колбу. Добавлялось 30 мл метанола и на кончике шпателя нитрат ртути (II). Когда алюминиевая фольга начала приобретать серый цвет, начиналось добавление 4.2 мл нитрометана. Добавление велось очень медленно по каплям при перемешивании. Реакция довольно бурная. Периодически добавлялся метанол для облегчения перемешивания.

После окончания реакционный раствор перегонялся. Дистиллят нейтрализовался конц. соляной кислотой и полученный раствор упаривался досуха, давая 0.7 г соли (13%). Эту соль можно совершенно спокойно использовать как катализатор при получении нитропропена. В реакции восстановительного аминирования использовать ее не стоит – потенциально она может содержать примесь бесполезных побочных продуктов конденсации, например, N, N'-диметилгидразина.

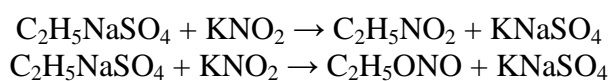
Получение подобным способом гидрохлорида этиламина оказалось более трудоемким.

3 г алюминиевой фольги измельчалось и амальгамировалось в воде. Амальгамированный алюминий промывался этанолом и добавлялся к 30 мл этанола. 6 мл нитроэтана добавлялось порциями по 0.5 мл. Вначале происходила довольно бурная экзотермическая реакция, которая быстро стихала. Для возобновления реакции добавлялся крепкий раствор NaOH (в 4 порции поочередно с добавлением нитроэтана). Всего было добавлено около 6 г в пересчете на твердый NaOH. Жидкая фаза отфильтровывалась и перегонялась. Дистиллят нейтрализовался конц. соляной кислотой и полученный раствор упаривался досуха в вакууме водоструйного насоса, давая 0.55 г (8%) очень гигроскопичной быстро расплывающейся на воздухе соли. Полученный здесь препарат исследовался как возможный катализатор для получения нитропропена (глава 1.4 части II).

## **2.2 Нитроэтан**

В данном практикуме для получения нитроэтана выбрана методика из [7]. Реакция осуществляется при взаимодействии этилсульфата натрия с нитритом натрия или калия в водном растворе при температуре около 125°C.

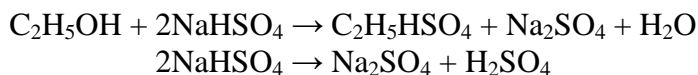
Реакция идет в двух основных направлениях с образованием нитроэтана и этилнитрита:



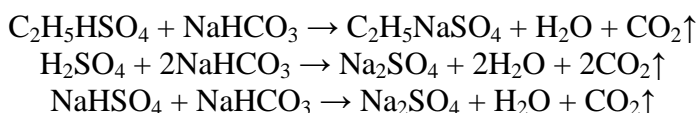
В целях максимального технического упрощения в отличие от оригинальной методики было исключено встряхивание колбы и применение пеногасителя (цетилового спирта). Возможно, в целях дальнейшего развития методики удобнее всего было бы использовать механическую мешалку.

Предшествующим продуктом при синтезе нитроэтана этим методом является этилсульфат натрия. Вероятно, наиболее незатратный способ получения этилсульфата натрия это взаимодействие этанола с гидросульфатом натрия. Реакция описана в патенте [8], но методика представленная там мало приемлема.

В результате взаимодействия протекают две основных реакции:

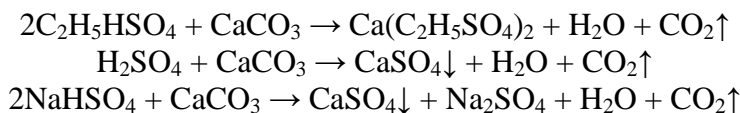


При описанных ниже условиях проведения реакции около 40-46% исходного гидросульфата дает этилсерную кислоту (первая реакция), около 15-20% – серную (вторая реакция), около 2% гидросульфата переходит в раствор в неизменном виде и остальное количество исходного вещества остается в нерастворимом осадке наряду с сульфатом натрия. Таким образом, после проведения реакции и отфильтровывания осадка получается фильтрат, содержащий кроме спирта этилсерную кислоту, серную кислоту, воду и небольшое количество исходного гидросульфата натрия. Попытки концентрирования этого раствора, попытки разбавления его водой приводили к уменьшению доли этилсерной кислоты в результате гидролиза. Поэтому полученный раствор непосредственно нейтрализуется гидрокарбонатом натрия:

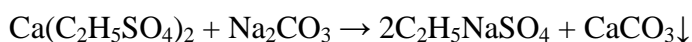


Полученная смесь высушивается. Полученный продукт, содержащий порядка 65% этилсульфата натрия, может быть непосредственно использован для получения нитроэтана.

Можно выделить более чистый продукт, если нейтрализацию проводить мелом:



Полученный продукт после сушки растворяется в воде, осадок гипса отфильтровывается, фильтрат обрабатывается карбонатом натрия:



Осадок мела отфильтровывается, фильтрат после упаривания и сушки остатка дает продукт с содержанием основного вещества порядка 93%. Полученный таким образом продукт более удобен при синтезе нитроэтана, в частности при его использовании реакция более предсказуема и управляема с точки зрения пенообразования.

Для получения нитроэтана можно использовать и получающийся полупродукт – этилсульфат кальция, однако он более склонен к гидролизу и при его использовании выход получился меньше.

Предлагаемые методики, очевидно, не самые оптимальные с технологической точки зрения. Для возможности дальнейшего развития в направлении их улучшения приведу экспериментальные данные по растворимости целевого и промежуточных продуктов:

*растворимость NaEtSO<sub>4</sub> в воде при 24.8°C – 194 г/100 мл*

*плотность насыщенного (66%-го) водного раствора NaEtSO<sub>4</sub> при 24.8°C – 1.33 г/мл*

*растворимость NaEtSO<sub>4</sub> в 96vol% спирте при 24.6°C – 14.7 г / 100 мл*

*растворимость  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в насыщенном водном растворе  $\text{NaEtSO}_4$  при  $24.8^\circ\text{C}$ , вероятно, не более 1.1 г / 100 мл раствора*

*растворимость  $\text{Ca}(\text{EtSO}_4)_2$  в воде – не хуже 134 г / 100 мл,*

*плотность насыщенного (57%-го) раствора  $\text{Ca}(\text{EtSO}_4)_2$  – 1.35 г/мл*

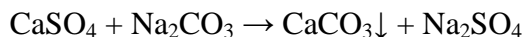
*растворимость  $\text{Ca}(\text{EtSO}_4)_2$  в 96vol% спирте – 30 г / 100 мл.*

*растворимость  $\text{CaSO}_4$  в растворе  $\text{Ca}(\text{EtSO}_4)_2$  – 0.6 г  $\text{CaSO}_4$  в 100 мл 12%-го раствора  $\text{Ca}(\text{EtSO}_4)_2$  при  $25^\circ\text{C}$*

Гидросульфат натрия получается при нейтрализации разбавленной серной кислоты (электролита для автомобильных аккумуляторов) пищевой содой (**Эксперимент 1**):



В случае необходимости карбонат кальция (мел) может быть получен из гашеной извести или любой растворимой соли кальция или даже из сульфата кальция – гипса (**Эксперимент 4**):



Используемый для осаждения ионов кальция карбонат натрия (стиральную соду) можно получить нагревом обычной пищевой соды (**Эксперимент 5**):



Если получать нитрит калия по методике *Экспериментов 1 и 2 главы 3.1.2*, то минимальные суммарные затраты на синтез 5 грамм нитроэтана (из этого количество можно получить 2.5 г Фенетиламинового розового) можно оценить следующим образом:

520 г электролита для автомобильного аккумулятора,

230 г пищевой соды,

30 г поваренной соли,

2 г хлористого кальция,

6 г сульфата магния,

100 г калиевой селитры,

200 г свинца,

280 мл 96%-го этилового спирта,

20 мл хлористого метилена

Аналитическое исследование чистоты полученного этилсульфата натрия проводится в три этапа. Во-первых, разбавленной соляной кислотой оттитровывается гидрокарбонат натрия. Далее нейтральный раствор, не содержащий карбонат-аниона, обрабатывается реактивом осаждающим сульфат-анион. Это может быть нитрат бария или нитрат свинца. Применение нитрата свинца в бытовых условиях более удобно, т.к. получающийся осадок сульфата свинца легче отфильтровывается, чем мелкодисперсный осадок сульфата бария. Если работать не спеша, то можно обойтись без фильтрования – декантацией жидкости с осевшего на дно стакана осадка. Процедура с промывкой и декантацией потребует повести несколько раз, оценивая примерно остаток растворенного вещества в жидкости над осадком. Этот остаток будет определять точность измерения. Можно для осаждения сульфата также использовать хлорид кальция, но при этом возникает чувствительная погрешность, связанная с растворимостью гипса в воде и растворах солей. Далее, чтобы точно определить количество оставшегося этилсульфата, его можно гидролизовать до сульфата, осадив последний, как указано выше. Проводить гидролиз предпочтительно в кислой, а не в щелочной среде [9-12]. В своих

экспериментах гидролиз этилсульфата я проводил при кипячении в 4-н соляной кислоте в течение 5-7 часов.

При использовании для гидролиза соляной кислоты осаждать сульфат следует солью бария или кальция, т.к. хлорид свинца плохо растворим в воде и даст дополнительный осадок. Соответственно, использовать для гидролиза серную кислоту можно, только если точно знать ее количество, введенное для гидролиза (требуется предварительное титрование).

### 2.2.1 Экспериментальная часть

#### Эксперимент 1. Гидросульфат натрия из электролита для автомобильных аккумуляторов и пищевой соды

В эмалированную кастрюлю<sup>1</sup> объемом 3 литра помещалось 1000 г 36%-й серной кислоты (электролита для автомобильного аккумулятора). Порциями (по столовой ложке) добавлялось 313 г  $\text{NaHCO}_3$ . Новая порция добавлялась, когда реакция от предыдущей ослабевала<sup>2</sup>. Полученная смесь нагревалась и упаривалась<sup>3</sup>. Кипение большими пузырями под конец переходит в кипение с образованием белой пены. В конце объем пены сильно уменьшается и становится видно прозрачную желтую продолжающую несильно кипеть жидкость. Температура жидкости должна быть не ниже  $210^\circ\text{C}$ , но и при этом не превышать  $230^\circ\text{C}$ <sup>4</sup>. После этого кастрюля снималась с нагревателя, жидкость выливалась в чугунную сковороду и перемешивалась стальной ложкой<sup>5</sup>, чтобы затверждение шло в виде рыхлой массы, а не в виде монолитного плава, который потом сложно отделять и измельчать<sup>6</sup>. Особое внимание следует уделить стенкам и дну, где охлаждение происходит быстрее всего. Комки по мере возможности раздавливались. Остаток, затвердевший на стенках кастрюли, снимается дополнительным расплавлением на конфорке с аналогичной процедурой получения рыхлой массы. Масса собранного вещества 439 г. Чистота 98.2%. Вещество гигроскопично – хранить в закрытой банке. Желательно долго не хранить и использовать для получения этилсульфата натрия свежий препарат.

#### Примечания

<sup>1</sup> Стальная кастрюля реагировала с образованием черного налета и, судя по запаху, сероводорода. В результате получался темный раствор голубовато-зеленого цвета.

<sup>2</sup> При выделении углекислого газа жидкость, т.е. фактически серная кислота, образует туман мельчайших капелек. Работу нужно проводить на открытом воздухе или под хорошей тягой. Обязателен респиратор и маска, закрывающая лицо! Теплоизоляционные перчатки! Закрытая одежда.

<sup>3</sup> Осторожно, мелкие брызги. Открытый воздух или тяга!

<sup>4</sup> Температура плавления и начала разложения  $\text{NaHSO}_4$   $186^\circ\text{C}$ .

<sup>5</sup> Ложка покрывается черным налетом из-за реакции с гидросульфатом.

<sup>6</sup> Механическое отделение застывшего вещества от кастрюли, скорее всего, приведет к сколам эмали.

#### Эксперимент 2. Этилсульфат натрия

Тщательно измельчается 210г безводного  $\text{NaHSO}_4$ . Для измельчения крупные куски разбиваются молотком до размера не крупнее горошин. Далее измельчение производится в ножевой электрокофемолке<sup>1,2,3</sup> в 4 порции. Полученный порошок сразу после измельчения помещается в круглодонную

колбу объемом 500 мл. Добавляется 90 г этилового спирта концентрации 94-96vol%. Колба при этом получается заполненной примерно наполовину. Смесь тщательно перемешивается шпателем. Образуется полужидкая масса. На колбу устанавливается обратный холодильник, верхнее отверстие которого закрывается кусочком алюминиевой фольги (обжимается) для уменьшения контакта с влагой воздуха<sup>4</sup>. Колба нагревается на масляной бане<sup>5</sup>. При этом колба опущена так, чтобы слой масла был немного выше уровня жидкости в колбе. Нагрев производится так, чтобы температура масляной бани была в пределах 110-120°C<sup>6</sup>. Время кипячения 1.5 часа. В течение этого периода смесь трижды (через каждые полчаса и в конце) тщательно перемешивается шпателем каждый раз приблизительно по одной минуте. Если при перемешивании заметны комки смеси<sup>7</sup>, их следует измельчить шпателем. После окончательного перемешивания колба охлаждается холодной водой, закрывается и помещается на ночь в холодильник<sup>8</sup>.

Полученная смесь фильтруется через крупнопористый фильтр Шотта<sup>9,10,11</sup>. Осадок ресуспендируется в 40 г этилового спирта, тщательно перемешивается и снова отфильтровывается. Эта процедура выполняется еще раз. Объединенные фильтраты помещаются в стакан объемом 1 л<sup>12,13</sup>.

### Обработка 1

При перемешивании на достаточно мощной магнитной мешалке (с большим якорем) или с помощью механической мешалки (или в крайнем случае от руки, что очень утомительно) к полученному раствору добавляется  $\text{NaHCO}_3$  (пищевая сода) порциями примерно по 10 г. Добавление ведется до слабокислой реакции по универсальной индикаторной бумаге (pH не менее 5). Период между каждыми двумя добавлениями 10 минут. Обычно после 3-й или 4-й порции смесь густеет и начинается сильное образование пены – требуется контроль и, возможно, помощь в перемешивании (например, столовой ложкой)<sup>14</sup>. Также на этом этапе следует добавить 10 г спирта<sup>15</sup>. После добавления всего количества гидрокарбоната<sup>16</sup> смесь оставляется на отстаивание 20 минут<sup>17</sup>. Смесь, имеющую консистенцию сметаны, выливают в эмалированную емкость с широким плоским дном<sup>18</sup> и оставляют на сушку при комнатной температуре. При нормальной комнатной температуре сушка занимает 4 дня. Продукт измельчается в ступке и досушивается при 60°C<sup>19</sup> полчаса. Выход 81-83 г. Состав продукта:

$\text{NaHCO}_3$  в среднем 2.8%

$\text{NaEtSO}_4$  64-66%

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  остальное

Продукт без дальнейшей очистки может быть использован для получения нитроэтана. Хранить следует в плотно закрывающейся банке.

### Обработка 2

Аналогично обработке 1 раствор нейтрализуется мелом. Мел должен быть в виде тонкого порошка, перед применением его необходимо просушить при 250°C в течение 1 часа. Всего в разных экспериментах было задействовано от 55 до 62 г мела. Полученная смесь подсушивается на воздухе несколько дней аналогично предыдущей обработке<sup>20</sup>. Полученный (можно все еще влажный) продукт помещается в 300 мл воды. Смесь перемешивается и нагревается до температуры выше 90°C на 15 минут<sup>21</sup>. Смесь охлаждается,

фильтруется через бумажный фильтр<sup>22</sup>. Осадок ресуспензируется в 150 мл воды и смесь снова фильтруется. Фильтраты объединяются. При перемешивании добавляется раствор 20.0 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  <sup>23</sup> в 100 мл воды. После недолгого перемешивания смесь оставляется на отстаивание в закрытой (от  $\text{CO}_2$  воздуха) емкости на полчаса. Смесь фильтруется, осадок промывается 50 мл воды. Фильтраты объединяются и упариваются в эмалированной кастрюле на электроплите на малой мощности при обдувании поверхности раствора горячим воздухом из фена. После начала кристаллизации дальнейший нагрев осуществляется только феном. Сушка производится до рассыпчатого состояния, после чего продукт досушивается 1 час при 60°C <sup>19</sup>.

**Выход около 52 г. Состав продукта:**

$\text{Na}_2\text{CO}_3$	2.3%
$\text{NaEtSO}_4$	92.9%
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	4.8%

### Примечания

<sup>1</sup> Или в ступке.

<sup>2</sup> Если в ближайшее время после измельчения гидросульфата в кофемолке не принять меры по ее очистке, кофемолка с высокой степенью вероятности может стать "одноразовой". Для очистки в первую очередь кофемолка отключается от сети. Внутренность, включая ножи, тщательно протирается сухой бумажной салфеткой, максимально избавляясь от осевших твердых частиц. Далее идет протирка влажной бумажной салфеткой (воду внутрь не лить!) и снова сухой. На место выхода вала электродвигателя капается силиконовое масло, вал проворачивается. Окончательно тщательно протирается от остатков силиконового масла сухой бумагой.

<sup>3</sup> Обязательно использование респиратора и перчаток. Гидросульфат едкий!

<sup>4</sup> Плотно закрывать, разумеется, нельзя.

<sup>5</sup> Оптимально силиконовое масло. Также весьма вероятно, что можно использовать водяную баню при температуре кипения.

<sup>6</sup> Температура должна быть достаточна для эффективного кипения смеси, но более высокая температура способствует высыханию нижнего слоя (спекания) гидросульфата в колбе, что недопустимо.

<sup>7</sup> Признак спекания осадка. При правильном проведении методики комки не образуются.

<sup>8</sup> Или при температуре порядка 8-12°C.

<sup>9</sup> Возможно подойдет плотная ткань.

<sup>10</sup> Осторожно, смесь едкая, содержит серную кислоту. Недопустим контакт реакционной смеси и фильтрата с кожей и слизистыми. Обязательно применение перчаток.

<sup>11</sup> Фильтрация ведется под вакуумом и тем не менее проходит сравнительно медленно. Если начальное измельчение гидросульфата проводить в ступке, то эта фильтрация проходит легче.

<sup>12</sup> Из емкости меньшего размера смесь может "убежать" вместе с пеной при дальнейшей нейтрализации.

<sup>13</sup> Суммарная масса фильтратов в моих экспериментах составляла 180-185 г.

<sup>14</sup> Магнитная мешалка на этом этапе перестает справляться со смесью и требуется перемешивание вручную.

<sup>15</sup> Часть спирта улетучивается с углекислым газом. Требуется его восполнить, чтобы снизить вязкость смеси.

<sup>16</sup> В моих экспериментах требуемое суммарное количество гидрокарбоната было в пределах 61-62 г.

<sup>17</sup> В конце этого времени газообразования практически нет.

<sup>18</sup> Здесь важно, чтобы смесь лежала тонким слоем. Я использовал противень с площадью около 4.5 дм<sup>2</sup>. Также важно, чтобы поверхность была гладкой и глянцевой (можно дополнительно не сильно смазать силиконовым маслом), иначе после засыхания вещество отделяется с большим трудом.

<sup>19</sup> Важно не перегревать, иначе может начаться разложение продукта. Сушить надо на эмалированной или стеклянной поверхности (не на бумаге!).

<sup>20</sup> Не нагревать – этилсульфат кальция может сильно гидролизироваться.

<sup>21</sup> Для разложения гидрокарбоната.

<sup>22</sup> На воронке Бюхнера.

<sup>23</sup> Перед взвешиванием соду необходимо просушить при 250°C в течение 1 часа.

### Эксперимент 3. Нитроэтан

Используется круглодонная колба объемом 500 мл. Для нагрева используется масляная<sup>1</sup> баня на электрической конфорке с возможностью регулировки уровня погружения колбы<sup>2</sup>. Колба подсоединяется к перегонному аппарату, состоящему из перегонной насадки и длинного холодильника Либиха. В качестве приемника – стакан без всяких дополнительных насадок для возможности быстрой его смены в случае необходимости. В верхний отвод насадки устанавливается капельная воронка объемом 100 мл<sup>3</sup>. Колба должна быть оборудована внутренним термометром. Оптимально использовать термопарный термометр, расположенный в узкой запаянной с одного конца стеклянной трубке<sup>4</sup>. Такой термометр можно разместить в боковом отводе колбы, если таковой имеется, или использовать насадку Кляйзена в один отвод которой помещается термометр, а в другой капельная воронка. Термометр должен свободно двигаться, чтобы менять высоту расположения датчика температуры внутри колбы<sup>5</sup>. Изначально термометр должен почти доходить до дна, не касаясь его. Рядом с выходом холодильника должна быть предусмотрена тяга<sup>6</sup>.

В колбу помещается нитрит калия с содержанием основного вещества 40-50 г<sup>7</sup>. Добавляется карбонат калия (или натрия) из такого расчета, чтобы его суммарное количество, включая примесь в нитрите, было около 3 г. Добавляется 14-17 г воды.

Берется этилсульфат натрия из такого расчета, чтобы масса содержащегося основного вещества приблизительно была равна массе чистого нитрита. Если это препарат, очищенный через кальциевую соль<sup>8</sup> с содержанием основного вещества порядка 90%, то готовится его раствор в воде. Количество воды должно по массе соответствовать массе взятого этилсульфата. Не фильтровать. Полученный раствор заливается в капельную воронку, установленную в аппаратуре для перегонки.

Если используется препарат, полученный после нейтрализации пищевой содой<sup>9</sup>, с содержанием основного вещества порядка 65%, то он тонко измельчается и непосредственно (без растворения в воде) помещается в капельную воронку. Перед началом добавления (см. далее) в воронку доливается только что вскипевшая вода<sup>10</sup>, воронка встряхивается для растворения большей части твердой фазы, и так чтобы на дне не образовалось пробки из нерастворившегося вещества, блокирующего прохождение жидкости. Количество воды берется из расчета 70 мл воды на 80 г неочищенного (65%-го) этилсульфата. При этом получается суспензия. Добавление вещества будет производиться именно в виде суспензии (проходное отверстие крана капельной воронки не должно быть слишком узким).

Включается нагреватель. Когда внутренняя температура (раствора нитрита) достигнет 125°C, начинается добавление раствора этилсульфата небольшими порциями. Температура при добавлении поддерживается на уровне 125-135°C. Температура бани при этом 220-230°C. В самом начале идет сильное пенообразование (особенно при применении 65%-го этилсуль-

фата). В этот период добавление производится очень медленно и осторожно. Стараемся держать пену на уровне не выше  $\frac{1}{2}$  –  $\frac{2}{3}$  высоты колбы. Колба погружена в масляную баню очень незначительно. При очень большом количестве пены убираем баню. Если появляется угроза того, что смесь может перебросить в холодильник, то меняется приемный стакан, и если часть смеси все же перебросит, то грязный дистиллят снова возвращается в исходную колбу. После отгонки первых 20 мл (ориентировочно) дистиллята пена утяжеляется и ее становится легко контролировать<sup>11</sup>. После этого начинаем погружать колбу более глубоко в нагревательную баню. В процессе перегонки в дистилляте выпадают маслянистые капли целевого продукта, часть масла плавает на поверхности. Поскольку перегонка производится довольно долго, необходимо принять меры для снижения испарения нитроэтана, например, охлаждать приемный стакан льдом и периодически его встряхивать, чтобы слой масла на поверхности разбивался и оседал каплями на дно. После окончания добавления раствора этилсульфата через капельную воронку добавляется еще 20 мл воды. Перегонку прекращаем после достижения температуры смеси 170°C<sup>12</sup>.

Полученный дистиллят имеет желтый цвет и характерный резкий запах. Обычно масса дистиллята находится в пределах 90-120 г. На дне – желтые масляные капли целевого продукта. К дистилляту добавляется NaCl из расчета 25 г на 100 мл<sup>13</sup>. Смесь перемешивается до преимущественно полного растворения осадка, верхний (органический) слой отделяется в делительной воронке. Водная фаза экстрагируется двумя порциями МХ<sup>14</sup> по 5 мл каждый<sup>15</sup>. Экстракты и органическая фаза объединяются и оставляются сушиться над безводным CaCl<sub>2</sub><sup>16</sup> на ночь. После отфильтровывания осушителя и промывки его на фильтре небольшим количеством МХ объединенные фильтраты упариваются<sup>17</sup> и оставшееся масло (массой около 5-7 г) перегоняется из маленькой колбы с маленьким холодильником Либиха<sup>18</sup>. Вначале идет небольшой предгон с температурой кипения до 105°C. Предгон отбрасывается<sup>19</sup>. Далее собирается основная фракция, кипящая начиная со 105°C. Перегонку ведут практически до конца (диапазон 105-120°C)<sup>20</sup>. В исходной колбе остается маленькое количество коричневого масла.

Масса полученного нитроэтана 4-6 г, выход 22-27%. Бледно-желтое масло с характерным запахом.

Описанная процедура сравнительно трудоемкая. При ее проведении мне часто не удавалось в точности соблюдать температурные условия, однако несмотря на это, выход по большому счету не ухудшался. Не исключено, что реакцию можно проводить без температурного контроля реакционной смеси. Температура бани следует установить 220-230°C. Начинать добавление этилсульфата можно после того, как начнет кипеть раствор нитрита. Добавлять раствор этилсульфата следует малыми порциями. Каждую следующую добавляя лишь после того, как отгонится объем дистиллята сравнимый с объемом добавленной порции и, разумеется, контролируя пенообразование.

### Примечания

<sup>1</sup> Предпочтительно силиконовая, растительное масло уже заметно дымит при требуемых температурах.

<sup>2</sup> Используется подъемный столик.

<sup>3</sup> При использовании 65%-го этилсульфата, см. примечания 9 и 10.

<sup>4</sup> Для лучшей теплопередачи внутрь трубки добавляется немного силиконового масла. Можно использовать стандартные термометры с металлическими щупами, которые нужно тщательно обернуть фторопластовым фумом для исключения прямого контакта металла с реакционной смесью.

<sup>5</sup> Измерение температуры в процессе реакции представляет собой некоторую сложность, поскольку нижний слой реакционной смеси по мере реакции подсыхает и температура этого слоя перестает адекватно отображать температуру реакции. То есть в процессе реакции необходимо постепенно повышать уровень измерительной головки градусника, чтобы она находилась непосредственно над спекшимся нижним слоем, не переходя в область активного пенообразования, где температура также может сильно отличаться.

<sup>6</sup> При реакции выделяется в газообразном состоянии бесполезный этилнитрит, дышать которым категорически не рекомендуется.

<sup>7</sup> Можно использовать нитрит, содержащий примесь нитрата и карбоната (см. **главу 3.1**). Соответственно подходят и нитрит натрия, и нитрит калия.

<sup>8</sup> (см. **Эксперимент 2 обработка 2**).

<sup>9</sup> (см. **Эксперимент 2 обработка 1**).

<sup>10</sup> Чтобы не лопнула, воронка должна быть из термостойкого стекла

<sup>11</sup> Из-за сильного пенообразования при использовании 65%-го этилсульфата эта фаза может занять 1.5 часа. При использовании 90%-го – около 30 минут.

<sup>12</sup> Всего реакция может занять при использовании 65%-го этилсульфата 3.5 часа, при использовании 90%-го – 1.5 часа.

<sup>13</sup> Ко всему прочему это снижает растворимость нитроэтана в воде с 4.8 г на 100 мл при 25°C до примерно 2.1 г на 100 мл. См. также примечание 15.

<sup>14</sup> Можно, хотя и менее желательно, использовать диэтиловый эфир. Диэтиловый эфир впитывает относительно много воды (при нормальных условиях около 1 грамма воды на 100 мл), поэтому органическую фазу потребуется сушить весьма тщательно. Заметная примесь воды в конечном продукте недопустима, т.к. нитроэтан с водой образует азеотропную смесь с температурой кипения 87.2°C и содержащую 28.5% воды.

<sup>15</sup> Можно применить другую, не менее эффективную обработку: соль не добавляется, отделяется нижний маслянистый слой, водная фаза экстрагируется четырьмя порциями МХ примерно по 4 мл каждая.

<sup>16</sup> Добавляется примерно 2 г осушителя.

<sup>17</sup> Требуется применение кипятильников, иначе смесь перегревается и кипит с сильными выбросами.

<sup>18</sup> Для уменьшения потерь основного вещества.

<sup>19</sup> Если предгона относительно много (более 1 г), то требуется его повторно перегнать.

<sup>20</sup> После достижения 120°C температура начинает снижаться, т.к. практически весь нитроэтан перегнался, а более высококипящей фракции в результате реакции в ощутимых количествах не образуется.

#### **Эксперимент 4. Получение мела из гипса**

**24 г  $\text{CaSO}_4$  (в пересчете на безводное вещество) суспензировалось в 100 мл воды. К полученной смеси добавлялся раствор 20 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в 100 мл воды. Смесь перемешивалась 1 час. Осадок отфильтровывался и промывался 200 мл воды, снова суспензировался в воде, отфильтровывался и промывался водой. Полученное вещество сушилось 1 час при 250°C. Титрование продукта показало чистоту полученного мела 97.6%. Хранить в герметичной таре.**

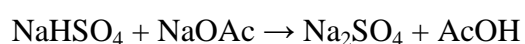
#### **Эксперимент 5. Получение карбоната натрия (стиральной соды) из гидрокарбоната натрия (пищевой соды)**

**500 г  $\text{NaHCO}_3$  выдерживалось на противне в духовке при периодическом перемешивании при 250-300°C в течение 1.5 часа. Остаток 316 г (100%).**

## 2.3 Уксусная кислота и ее соли

### 2.3.1 Получение 99%-й уксусной кислоты

Уксусная кислота доступна в виде столового уксуса и пищевой уксусной эссенции. Обычно уксус имеет концентрацию порядка 9%. В уксусной эссенции стандартная концентрация кислоты составляет 70%. Во всех синтезах данного практикума можно использовать уксусную эссенцию. Концентрация эссенции достаточна для использования ее в качестве реакционной среды в реакциях восстановления нитростиренов до кетонов и аминов. Тем не менее, принципиально можно приготовить концентрированную кислоту используя даже очень разбавленные растворы уксусной кислоты, переведя предварительно разбавленную кислоту в ацетат натрия. Ледяная (т.е. концентрированная) уксусная кислота может быть получена при нагреве смеси безводных гидросульфата и ацетата натрия:



По этому методу безводная уксусная кислота может быть получена из пищевой (или стиральной) соды и разбавленных серной и уксусной кислот практически любой концентрации.

**По стандартной методике<sup>1</sup> готовился гидросульфат натрия. В эмалированную кастрюлю наливалось 261.9 г электролита для автомобильных аккумуляторов. При нагреве небольшими порциями добавлялось 82 г  $\text{NaHCO}_3$  (пищевой соды). Упаривание велось до температуры расплава  $220^\circ\text{C}$ . Расплав выливался на противень. Будучи еще горячим, застывшее вещество легко отделялось от противня и измельчалось. Масса 116 г.**

**60.3 г влажного ацетата натрия<sup>2</sup> (старый, давно хранившийся препарат) плавилось на конфорке и выдерживалось до прекращения выделения воды. Расплавленный остаток выливался на противень. Аналогично гидросульфату пока горячий ацетат натрия легко отделяется от противня и измельчается. Остаток 52.83 г.**

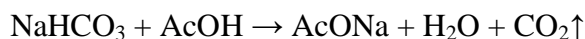
**54.52 г  $\text{NaHSO}_4$  и 35.86 г  $\text{NaOAc}$  пока еще горячие тщательно измельчались по отдельности в ступке и очень тщательно смешивались в круглодонной колбе объемом 250 мл. Собиралась установка для перегонки. Колба нагревалась на силиконовой бане. Отгон заметно начался при температуре бани  $220^\circ\text{C}$  и достигал приемлемой скорости при  $240\text{--}245^\circ\text{C}$  (21 капля в минуту). Визуально смесь почти не изменяется (остается сухой), по стенкам только стекают струйки возвращающейся флегмы. По мере отгона контролировалась температура паров в верхней части перегонной насадки. До достижения температуры паров  $118^\circ\text{C}$  собрано 2.52 г дистиллята. Этот предгон отбрасывался. Сбор продукта начался со  $118^\circ\text{C}$ . Температура паров при сборе менялась в пределах  $117.5\text{--}122^\circ\text{C}$  (периодически поднималась и опускалась, возможно, синхронно с включением-выключением нагревателя конфорки), в конце еще немного возросла. Через приблизительно 55 минут от начала сбора скорость упала до 1 капли в 15 секунд (температура паров  $125^\circ\text{C}$ ), после чего сбор был завершен. Масса дистиллята 15.53 г (выход 59%). Титрование показало концентрацию около 99%.**

## Примечания

<sup>1</sup> см. **Эксперимент 1 главы 2.2.1.**<sup>2</sup> ацетат натрия может быть получен по методике **главы 2.3.2.****2.3.2 Получение ацетата натрия**

Ацетат натрия в первую очередь используется в реакции конденсации пипероналя с нитроэтаном для перевода катализатора – метиламина – из гидрохлорида в ацетат.

Получается ацетат натрия достаточно просто из пищевой соды и разбавленной уксусной кислоты практически любой концентрации:



Реакция эндотермическая, поэтому быстрее проходит при несильном подогреве смеси. Реакцию следует проводить под тягой из-за довольно сильного запаха уксусной кислоты.

**В стакан объемом 400 мл помещалось 86.07 г 70% AcOH (пищевая уксусная эссенция) и 50 мл воды (без воды реакция с содой замедленная). Стакан нагревался на конфорке до температуры примерно 80°C. Порциями осторожно добавлялось 84.06 г NaHCO<sub>3</sub>, следя, чтобы предыдущая порция полностью прореагировала. Добавление велось 25 минут при периодическом перемешивании смеси. После добавления всей соды до получения прозрачного раствора потребовалось дополнительно 10 минут нагрева. Раствор помещался в стальной тигель и упаривался. Вначале при умеренном нагреве удалялось основное количество воды, затем нагрев усиливался до максимума. Смесь вспенивалась и становилась рыхлой. Для лучшего контакта со стенками тигля требуется перемешивание. Происходило образование белоснежного вещества, оставшаяся влажная полужидкая масса по мере перемешивания подсыхала. Желательно закончить нагрев после получения белоснежной однородной массы. Вещество можно сплавить, но здесь требуется не перегреть расплав, иначе начнется разложение ацетата (см. главу 3.6.1) – продукт при этом становится серого цвета с характерным запахом. Расплав ацетата натрия выливался на металлический поддон и после охлаждения измельчался (измельчается легко). Выход 80.00 г (97.5%). Хранить безводный ацетат натрия следует при защите от влаги (стеклянная плотно закрывающаяся банка).**

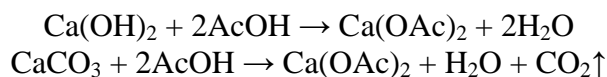
**2.3.3 Ацетат калия из сульфата калия**

Синтез ацетата калия имеет смысл, если требуется хорошо растворимая соль калия для обменных реакций (например, при изготовлении нитрата, хлората и перманганата калия), а хлорид калия или карбонат не доступны, но доступен сульфат (многократное удобрение).

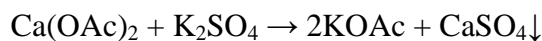
В случае необходимости из ацетата калия можно получить карбонат (см. главу 3.6.1).

Синтез ацетата калия проводится в две стадии:

На первой из уксуса или уксусной эссенции и извести или мела получается ацетат кальция (**Эксперимент 1**):



Далее обменной реакцией с сульфатом калия получается ацетат калия (**Эксперимент 2**):



### Эксперимент 1. Ацетат кальция

В емкость на 8-10 литров<sup>1</sup> помещалось 300 г извести<sup>2</sup> и 1 л воды. При перемешивании порциями добавлялось 700 г уксусной эссенции (70%-й уксусной кислоты). После окончания выделения газа смесь переливалась в 3-литровую банку. Добавлялась вода до общего объема около 3 литров. Смесь тщательно перемешивалась, после чего оставлялась на отстаивание при комнатной температуре на 12 часов. Прозрачная жидкость осторожно (с помощью гибкой трубки) декантировалась с осадка (высотой около 1 см). Жидкость упаривалась до консистенции густой манной каши<sup>3</sup>. Получившееся вещество отжималось на газетных листах<sup>4</sup> и оставлялось досушиваться на воздухе еще 12 часов. Полученное вещество (все еще влажное) досушивалось досуха током воздуха из фена<sup>5</sup>. Масса полученного вещества 332 г.

#### Примечания

<sup>1</sup> Чтобы образующаяся пена не вылезала за край.

<sup>2</sup> Обычная строительная известь, которая в зависимости от условий хранения или смесь извести с мелом, или уже практически только мел.

<sup>3</sup> Запах уксусной кислоты. Тяга!

<sup>4</sup> Это сделано для ускорения сушки. При этом на газетных листах может потеряться до половины продукта. При повторении данной методики сушить желательно феном.

<sup>5</sup> При сушке следует иметь ввиду, что ацетат кальция разлагается при температуре выше 160°C.

### Эксперимент 2. Ацетат калия

250 г сульфата калия (удобрение) растворяется в 2 литрах воды при нагреве. К полученному раствору добавляется раствор 230 г полученного ацетата кальция в 1 л теплой воды. Выпадает осадок в виде тонкой взвеси. Смесь недолго перемешивается и оставляется на несколько часов на отстаивание. На этом этапе определяем избыток каких ионов – кальция или сульфата – присутствуют в растворе<sup>1</sup>. В зависимости от этого добавляем порциями к реакционной смеси раствор сульфата калия или ацетата кальция соответственно<sup>2</sup>. Добавление ведется небольшими порциями<sup>3</sup>. Смесь оставляется на отстаивание. Жидкость по мере возможности декантируется с осадка. Объем смеси доводится до 3 литров, смесь отстаивается, и жидкость снова декантируется. Если в результате каждой декантации удастся отделить хотя бы 1.5 л жидкости, процедура декантации повторяется всего 3 раза. Объединенные фракции упаривались. После значительного уменьшения объема раствора может начать выпадать осадок, забивающий смесь<sup>2,5</sup>. Его следует отфильтровать (на ткани с отжимом) и промыть водой. Промывочные фракции объединяются с основным раствором и выпаривание продолжается. Выпадение осадка может повториться. Упаривание производится досуха. Полученное вещество далее сплавляется в тигле<sup>4</sup>. Выход варьируется в зависимости от тщательности проведения процедуры выделения продукта<sup>5</sup>.

### Примечания

<sup>1</sup> Добавляя к небольшой части реакционного раствора раствор сульфата калия или ацетата кальция и наблюдая в каком случае выпадает осадок.

<sup>2</sup> Избыток ацетата кальция или сульфата калия дадут примесь к конечному продукту, кроме того, значительный избыток сульфата калия весьма усложнит выделение конечного продукта, выпадая в осадок при упаривании реакционного раствора.

<sup>3</sup> После каждой смеси отстаивается до оседания осадка и снова тестируется на избыток ионов.

<sup>4</sup> Нагрев должен быть минимальным как по времени, так и по температуре (не более 350°C), иначе может начаться разложения продукта (начинается уже при 400°C – см. главу 3.6.1)

<sup>5</sup> В эксперименте, который я проводил, выход составил всего 92 г. Причина низкого выхода была связана в первую очередь с ошибочным завышением доли сульфата калия, что дало большое количество осадка при концентрировании раствора и соответствующие потери. Кроме этого, довольно небрежно была проведена процедура декантации.

## 3. Неорганические полупродукты

### 3.1 Получение нитритов калия и натрия

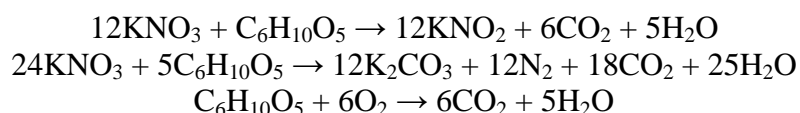
Нитрит натрия можно приобрести в некоторых строительных магазинах, например, как добавку в бетоны. Возможно, это будет мешок массой 50 кг, но затрудняться с синтезом нитрита уже не придется. Если этот вариант не получается или не интересен, нитриты можно синтезировать.

В рамках данного практикума представлено четыре метода получения нитритов: пиротехнический, восстановление нитратов в расплаве, поглощение окислов азота водной щелочью и восстановление нитратов в водном растворе.

#### 3.1.1 Пиротехнический метод восстановления нитратов

Пиротехнический метод предполагает сжигание натриевой или калиевой селитры с углеводами, такими как, например, сахароза или крахмал. Применение углеводов несколько снижает интенсивность реакции горения из-за выделения большого количества воды – это дает возможность накопления в расплаве нитрита. При проведении реакции, скажем, с углем температура такая, что количество нитрита в продукте реакции с практической точки зрения становится пренебрежительно малым.

Для крахмала основные реакции, протекающие при горении с селитрой, в самом общем виде можно записать следующим образом:



Метод имеет ряд существенных недостатков. Весьма невысокий выход нитрита. В большом количестве образуется карбонат. При проведении реакции, особенно с относительно большими количествами исходных реагентов, довольно большая часть продукта (может достигать половины) рассеивается в виде мелкодисперсной пыли из-за сильного газовыделения. Также имеет место зависимость, согласно которой выход падает с увеличением количества исходных реагентов. Предположительно это связано с возрастанием степени термической деградации нитрита (в частности под действием выделяющегося углекислого газа) из-за увеличения времени реакции. Таким образом, может оказаться значительно выгоднее проведение реакции в несколько стадий с небольшими количествами веществ.

Результаты некоторых (характерных) экспериментов по пиротехническому получению нитритов сведены в следующую таблицу:

Таблица 5

№	Исходная смесь		Содержание в продукте, г			Выход нитрита, %
	нитрат	восстановитель	нитрит	карбонат	нитрат	
1	2 г $\text{NaNO}_3$	0.5 г угля	0.09	*	*	5.5
2	2 г $\text{NaNO}_3$	0.5 г сахара	0.49	*	*	30.1
3	30 г $\text{NaNO}_3$	10 г сахара	6.5	*	*	26.6
4	60 г $\text{KNO}_3$	20 г сахара	14.5	6.0	14.5	28.7
5	200 г $\text{KNO}_3$	100 г крахмала	20.5	61.2	14.4	12.1
6	200 г $\text{NaNO}_3$	100 г крахмала	20.6	43.1	23.1	12.7
7	300 г $\text{NaNO}_3$	100 г сахара	37.6	36.1	59.1	15.4
8	300 г $\text{NaNO}_3$	200 г сахара	29.5	80	21.5	12.1

\* не измерялся

В результате проведения стадий очистки нитрита его выход дополнительно понижается относительно указанных величин.

Этот метод, пожалуй, наиболее простой с точки зрения технической реализации, однако совершенно неприемлем для проведения в помещениях. Несмотря на то, что горение таких смесей относительно спокойное, столб огня, например для смеси №8 достигал 1 метра высотой. Также следует учитывать выделение большого количества дыма.

После проведения реакции в полученном сплаве будут присутствовать целевой продукт – нитрит, а также карбонат, непрореагировавший нитрат и, возможно, небольшое количество оксида. Для очистки нитрита расплав переводится в водный раствор и фильтруется от нерастворимых примесей (в основном сажа). Далее небольшое количество образовавшегося гидроксида нейтрализуется углекислым газом. Карбонат, образующийся в больших количествах при проведении данной реакции, можно перевести в плохо растворимый сульфат, который впоследствии отделяется от хорошо растворимого нитрита кристаллизацией. Если мы используем нитрат натрия, то эффективное разделение содержащихся в продукте нитрита и нитрата натрия, учитывая их похожие растворимости в воде, является довольно трудоемкой задачей. Можно использовать для экстракции спирт [13, стр.163], однако учитывая растворимость  $\text{NaNO}_2$  в 95%-м спирте (1.424 wt% при 25°C, см. [14, стр.149]), спирта может потребоваться довольно много. При увеличении доли воды в спирте соответственно начинает расти и растворимость нитрата [14, стр.152-153]. Поэтому если нет необходимости именно в натриевой соли, то следует предпочесть реакцию с нитратом калия. Методы выделения конечного продукта подробно описаны в следующей главе.

### Эксперимент 1. Сжигание калиевой селитры с крахмалом

**200 г калиевой селитры измельчалось в ступке и тщательно смешивалось с 100 г картофельного крахмала. Смесь помещалась на широкую чугунную сковороду. Сжигание смеси производилось на открытом месте вдалеке от потенциально горючих материалов. Поджигание производилось с помощью полоски селитряной бумаги. Полученная сплавленная масса имела массу 96.1 г. По мере возможности она отделялась от сковороды и измельчалась на некрупные куски. Трудно отделяемые от сковороды остатки продукта реакции растворялись в горячей воде. Весь продукт переводился в водный раствор. Раствор фильтровался через бумажный фильтр. Анализ раствора показал содержание 20.5 г  $\text{KNO}_2$  (выход 12.1%) и 61.2 г  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .**

## Эксперимент 2. Сжигание калиевой селитры с сахаром

Тщательно смешивалось 60 г  $\text{KNO}_3$  и 20 грамм сахарозы, предварительно измельченных в кофемолке (по отдельности!). Смесь сжигалась в небольшой алюминиевой кастрюльке диаметром 10 см и высотой стенок 8 см. После окончания горения расплавленная смесь застывала в прочную массу (тяжело измельчается). Масса получившегося остатка 35 г. Анализ показал содержание 14.5 г  $\text{KNO}_2$  (выход 28.7%) и 6.0 г  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

### 3.1.2 Восстановление нитратов в расплаве

Восстановление нитратов в расплаве, несмотря на трудоемкость процесса, вероятно, оптимальный метод получения нитритов в лабораторных условиях. Я провел несколько экспериментов с рядом восстановителей, получив наилучший результат при использовании свинца. Результаты характерных экспериментов сведены в Таблицу 6. Попытка использовать для восстановления согласно [13, стр.163] цинк (листовой, от корпусов батареек) или медь (в виде тонкой проволоки) не удалась, вероятно, из-за относительно невысокой температуры проведения реакций, связанной с выбранным методом нагрева.

Таблица 6

№	Тип селитры	Восстановитель	Тип нагрева <sup>1</sup>	раск. <sup>2</sup>	D <sup>4</sup> , %	Состав продукта, г		
						$\text{KNO}_2$	$\text{K}_2\text{CO}_3$	$\text{KNO}_3$
1	56 г $\text{NaNO}_3$	136 г Pb	эл.конф.	нет	61.3	27.9	— <sup>5</sup>	—
2	50 г $\text{NaNO}_3$	120 г Pb	газ "1/2"	да	36.9	15	—	—
3	100 г $\text{KNO}_3$	220 г Pb	эл.конф.	нет	63.8	53.8	1.99	28.3
4	100 г $\text{KNO}_3$	200 г Pb	газ "1/2"	да <sup>3</sup>	66.6	56.1	5.92	19.1
5	100 г $\text{KNO}_3$	350 г Pb	газ "1/2"	да	41.0	34.5	18.1	19.9
6	50 г $\text{NaNO}_3$	32 г ПОС-60	газ	нет	33.8	13.75	—	—
7	50 г $\text{NaNO}_3$	38 г ПОС-60	эл.конф.	да	13.0	5.28	—	—
8	88 г $\text{KNO}_3$	31 г крахмала	газ "1"	—	33.8	25.1	21.4	17.9
9	100 г $\text{NaNO}_3$	13 г S	газ "1/2"	—	33.6	27.33	—	51.52
10	21 г $\text{NaNO}_3$	24 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	эл.конф.	—	20.5	3.5	4.9	—

<sup>1</sup> эл.конф. – электрическая конфорка, газ "1/2" – бытовая газовая конфорка на половине мощности, газ "1" – бытовая газовая конфорка на максимальной мощности

<sup>2</sup> раскалялась ли смесь в процессе нагрева.

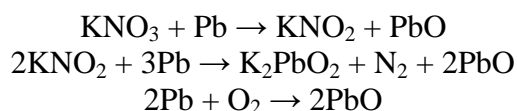
<sup>3</sup> снималась с плиты при появлении первых признаков горения

<sup>4</sup> выход нитрита

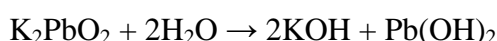
<sup>5</sup> прочерк означает, что количественного анализа не производилось

#### Реакция с калиевой селитрой.

Основные реакции, протекающие при восстановлении селитры свинцом, можно записать следующим образом:

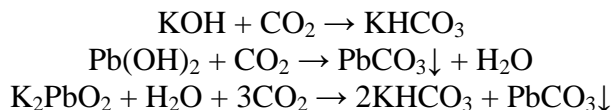


Две последних реакции побочные. После проведения реакции полученный продукт экстрагируется горячей водой. Фильтрация убирает оксид свинца и остатки непрореагировавшего свинца. Фильтрат содержит целевой продукт – нитрит калия, непрореагировавшую селитру, гидроксид калия, получающийся при гидролизе плюмбита:

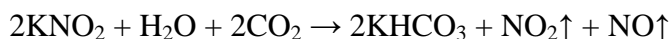


и небольшие количества гидроксида свинца и нераспавшегося плюмбита.

Для удаления свинца и перевода гидроксида в гидрокарбонат калия, через раствор пропускается углекислый газ:



Большой избыток углекислого газа здесь весьма нежелателен, т.к. после нейтрализации всей щелочи он начинает разлагать нитрит:



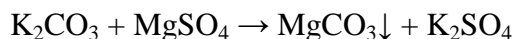
Для примера: после пропускании 238 ммоль углекислого газа через раствор, содержащий 3.77 г (27 ммоль)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и 13.4 г  $\text{KNO}_2$ , количество нитрита снизилось до 12.0 г т.е. на 10%.

Полученный после нейтрализации углекислым газом раствор нагревается до кипения для перевода гидрокарбоната в карбонат:



Количество карбоната определяется титрованием.

Степень протекания побочных реакций зависит в частности от температуры реакционной смеси. При проведении нагрева на газовой плите и реке на электрической реакционная смесь в процессе реакции сгорает с выделением большого количества тепла, которое раскаляет смесь до красного цвета (см. **примечание 6 к Эксперименту 1**). В этом случае процент доли карбоната в смеси после обработки может вырасти до нежелательных величин. Для того чтобы убрать примесь карбоната, его можно перевести в сульфат с помощью эквимольного количества сульфата магния:



После отфильтровывания выпавшего в осадок карбоната магния в маточном растворе остаются целевой нитрит и в качестве примеси нитрат и сульфат калия. В отличие от карбоната калия, нитрат и сульфат имеют сравнительно низкую растворимость в воде, поэтому основную их часть можно отделить кристаллизацией. Для этого маточный раствор упаривается до сплавления. Полученный плав растворяется в небольшом количестве воды, разбавляется спиртом и оставляется на кристаллизацию в холодильнике. Осадок отфильтровывается, промывается водным спиртом. Объединенные фильтраты упариваются до сплавления остатка. Этот остаток содержит около 80%  $\text{KNO}_2$ , остальное  $\text{KNO}_3$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Точное количество нитрита определяется титрованием. Для получения нитроэтана и для многих других целей чистота данного продукта вполне достаточна. Более того, если продукт используется для получения нитроэтана, то в случае небольшого содержания карбоната его можно не осаждасть (в конечном продукте желательно, чтобы карбоната было не более 10% от количества нитрита). Кроме  $\text{MgSO}_4$  достаточно эффективно устранять карбонат-анион могут  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$ , хотя потенциально эти вещества могут способствовать разложению нитрит-аниона, кроме того, они менее доступны.

Непосредственно получать сульфат из гидроксида, обрабатывая исходный раствор серной кислотой, я не пробовал, однако при попытке нейтрализации серной кислотой растворов, содержащих карбонат и нитрит, происходит разложение большого количества нитрита (см. также **примечание 5 к Эксперименту 1 главы 3.1.3**). Особенно это касается концентрированных растворов. Так, например,

раствор 21.4 г  $K_2CO_3$  и 25.1 г  $KNO_2$  в 50 мл воды реагировал с 36%-й серной кислотой приблизительно в соответствии со следующей стехиометрией:



В любом случае при попытке нейтрализации исходного раствора серной кислотой, следует работать с низкими концентрациями и, разумеется, не переокислять реакционную среду.

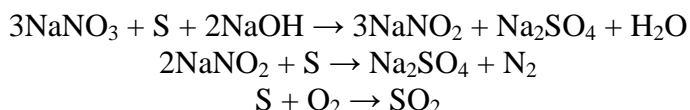
### *Реакция с натриевой селитрой.*

Выходы похожие с калиевой селитрой (эксперимент №1 в Таблице 6). Возможно, хуже переносит возгорание смеси (эксперимент №2 в Таблице 6). В продукте в заметном количестве присутствует непрореагировавшая селитра. Растворимости в воде нитрита и нитрата натрия похожи. Эффективно разделить их из водной смеси с малыми потерями, вероятно, не удастся. В [13, стр.163] приводится метод выделения продукта при экстракции кипящим спиртом, однако учитывая растворимость  $NaNO_2$  в 95%-м спирте (1.424 wt% при 25°C, см. [14, стр.149]), спирта потребуется довольно много. Если же использовать водный спирт, то при увеличении доли воды растворимость нитрата [14, стр.152-153] также заметно растет, что, естественно, снизит качество разделения.

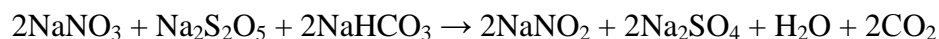
### *Другие восстановители.*

Применение других восстановителей, как следует из проведенных экспериментов, не имеет преимуществ по сравнению с применением свинца. Так при использовании для восстановления припоя ПОС-60, т.е. смеси олова со свинцом, если не допускать возгорания смеси, нитрит получается с выходом немногим более 30% (эксперименты №6 и №7 в Таблице 6). В эксперименте №6 Таблицы 6 припой добавлялся порциями, смесь быстро стала сухой и новые порции припоя перестали реагировать. Поэтому пришлось добавить еще одну стадию: полученная смесь экстрагировалась водой, экстракт упаривался и остаток дообрабатывался остатком припоя.

При восстановлении серой выход был в 2 раза меньше по сравнению со свинцом. Восстановление производилось в присутствии щелочи (**Эксперимент 3**):



При восстановлении метабисульфитом натрия выход еще меньше, чем при реакции с серой. Здесь целевую реакцию можно записать следующим образом:



При использовании в качестве восстановителя крахмала [13, стр. 164] выход был в 2 раза меньше, чем при использовании свинца. Возможно, варьируя условия реакции, можно его повысить. Метод интересен незатратными реагентами, кроме этого, не используется токсичный свинец.

### **Выбор источника нагрева.**

В качестве нагревателя можно использовать газовую или электрическую плиту. При работе с загрузками порядка 100 г селитры мощность электрического нагревателя должна быть не менее 1.5 кВт, при этом фактическое напряжение сети должно обеспечивать эту мощность. Электрический нагреватель должен быть подключен к сети без термореле (конструкция ряда плит подразумевает его

присутствие), которое, периодически отключая плиту, сильно уменьшает ее эффективность и делает непригодной для проведения данной реакции. Проводя эксперименты на нагревателе меньшей мощности, результат может стать непредсказуем: так на нагревателе 1 кВт в двух последовательных экспериментах с близкими условиями была получена разница в выходе в 4 раза. В общем, при сохранении высокого выхода применение электрического нагревателя уменьшает вероятность возгорания смеси (см. **примечание 6 к Эксперименту 1**), таким образом повышая безопасность проведения реакции.

В крайнем случае для проведения нагрева можно также использовать, скажем, сухое горючее или даже проводить реакцию на костре или углях.

### **Подготовка к проведению реакции. Меры предосторожности.**

Реакцию желательно проводить на открытом воздухе, в закрытых помещениях место проведения реакции должно быть оборудовано хорошей вытяжкой: при реакции летят пары свинца. Лицо должно быть целиком закрыто полнообзорной маской (например, строительным щитком). Обязателен респиратор. Руки обязательно защищаются термозащитными перчатками. Одежда – из хлопка или льна, должна закрывать все тело. Тигель должен хорошо крепиться на нагревателе – вероятность его опрокидывания должна быть сведена к минимуму. При перемешивании тигель должен дополнительно поддерживаться каким-либо надежным образом, например, плоскогубцами. Для временной установки раскаленного тигля нужна металлическая подставка, в качестве которой может выступать, например, чугунная сковорода. Для выливания расплава в стадии очистки продукта нужен тонкий металлический лист, например, противень от духовки. В целях техники безопасности рядом с местом проведения реакции должна находиться приличного размера емкость с водой.

### **Эксперимент 1. Получение нитрита калия восстановлением нитрата калия свинцом при нагреве на газовой плите (выход 61%)**

**В стальном тигле<sup>1</sup> смешивалось 100.00 г  $\text{KNO}_3$ <sup>2</sup> и 202.05 г свинца<sup>3,4</sup>. Тигель нагревался на газовой плите на среднем огне. Смесь неспешно перемешивалась шпателем<sup>5</sup>. После начала плавления интенсивность перемешивания увеличивалась. Через 5 минут смесь полностью расплавилась. Продолжалось интенсивное перемешивание. Еще через 5 минут смесь начинала густеть. Еще через 5 минут начинался саморазогрев смеси – смесь раскалялась и начинала кипеть<sup>6</sup>. Начиная с этого момента, тигель снимался с огня и оставлялся на металлическом поддоне<sup>7</sup>. Первые 7 секунд, пока шло наиболее интенсивное выделение дыма, смесь оставлялась в покое<sup>8</sup>. Далее смесь снова интенсивно перемешивалась и после заметного спада экзотермической реакции (перестал быть виден красный цвет), продолжавшейся около 1 минуты, снова помещалась на огонь. Нагрев продолжался еще 15 минут при периодическом перемешивании. Далее тигель помещался на металлический поддон<sup>7</sup> и смесь снова интенсивно перемешивалась для того, чтобы продукт получился рассыпчатым, а не застыл одним трудно разбиваемым куском. Затверждение смеси произошло в течение следующих 3 минут. Таким образом, общее время реакции составило 33 минуты<sup>9</sup>.**

**Полученный продукт экстрагировался непосредственно в тигле четырьмя порциями воды: одной 100 мл и тремя по 50 мл. Каждый раз после добавления новой порции воды смесь кипятилась 5 минут с перемешиванием, после чего жидкая фаза декантировалась с осадка. Экстракты объединялись, охлаждались холодной водой до комнатной температуры и через них пропускался углекислый газ, полученный из 10 г  $\text{NaHCO}_3$ <sup>10</sup>. Полученный рас-**

твор фильтровался через бумажный фильтр<sup>11</sup>, осадок на фильтре дважды промывался водой порциями по 15 мл. Объем полученного фильтрата составил около 270-280 мл. Фильтрат упаривался до объема около 80 мл. Анализ фильтрата показал следующий состав полученного продукта<sup>12,13</sup>:

$\text{KNO}_2$	56.1 г
$\text{K}_2\text{CO}_3$	5.92 г
$\text{KNO}_3$	19.1 г

Таким образом, 66.6% исходного нитрата перешло в нитрит.

Объем раствора доводился водой до примерно 250 мл, после чего добавлялся раствор 5.20 г  $\text{MgSO}_4$ <sup>14</sup> в 40 г воды. Смесь перемешивалась, при этом она вначале густела, а через небольшое время густота уменьшалась с образованием легко перемешиваемой суспензии. Смесь нагревалась до кипения при перемешивании и фильтровалась горячей<sup>15</sup> через бумажный фильтр<sup>11</sup>. Осадок не промывался<sup>15</sup>. Фильтрат упаривался досуха. Остаток сплавлялся<sup>16</sup>, сплав растворялся в 58 г воды. Добавлялось 23 г спирта (95%-го), смесь перемешивалась и полученный 2-фазный раствор помещался на отстаивание в холодильник. Через несколько часов смесь фильтровалась через крупнопористый фильтр Шотта<sup>17</sup>. Осадок промывался смесью 15 г воды и 15 г спирта. Фильтрат, объединенный с промывочными фракциями, упаривался вначале в стеклянном стакане до небольшого объема, затем в тигле до плавления остатка. Полученный расплав выливался на металлический поддон<sup>18</sup>, после чего разбивался на кусочки молотком и помещался в герметичную тару<sup>19</sup>.

Масса продукта 65.33 г, состав:

$\text{KNO}_2$	51.6 г (79.1%)
$\text{K}_2\text{CO}_3$	0.52 г (0.8%)
$\text{KNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$	13.1 г (20.1%)

Практический выход  $\text{KNO}_2$  составил 61.6%.

### Примечания

<sup>1</sup> В литературе [13, стр.350] упоминается фарфоровый тигель. Возможно, использование фарфорового тигля имеет свои преимущества (см. примечание 6), но его хрупкость может создать серьезные проблемы. В представленных экспериментах в качестве тигля использовалась стальная сахарница объемом 360 мл по форме напоминающая усеченный сверху и снизу шар диаметром 94 мм, толщина стенок 0.8 мм, диаметр дна 55 мм, масса 117 г.

<sup>2</sup> Использовалось удобрение "калиевая селитра" без дополнительной очистки и сушки.

<sup>3</sup> Использовался свинец от рыболовных грузил в виде гранул. Для изготовления гранул свинцовые грузила плавилась в тигле, после чего расплав медленно выливался в воду. При этом необходимо соблюдать меры предосторожности – пластиковая маска, закрывающая все лицо, плотные матерчатые перчатки, закрытая одежда.

<sup>4</sup> Разбивка загрузки свинца на 2 части не улучшает выход.

<sup>5</sup> Шпатель должен быть стальным или из тугоплавких металлов.

<sup>6</sup> Когда смесь становится довольно густой, начинается следующий эффект: в частности из-за увеличения объема падает равномерность прогрева всего объема смеси. При этом нижний слой нагревается значительно сильнее верхнего. Начинается термическое разложение нитрата и нитрита с выделением пузырьков газа, которые в силу вязкости смеси еще сильнее уменьшают ее контакт с дном сосуда. Возникают зоны локального перегрева. В этих зонах может начаться горение свинца, которое часто распространяется на всю смесь. Смесь при этом по всему объему раскаляется до красного каления, кипит и заметно парит (белый дым). Возникновение подобного перегрева способствует разложению нитратов и нитритов до оксидов и соответственно повышает процентное содержание карбоната в продукте реакции. Если возникает очаг огня, следует начать быстрое перемешивание в этом месте, чтобы попытаться охладить локальный перегрев. Для того

чтобы избежать эффекта горения смеси, температура дна тигля не должна превышать некоторой критичной величины. Это труднодостижимо при нагреве на газовой плите, однако вполне возможно при нагреве на электрической. Кроме того, весьма вероятно, что при использовании керамического тигля локальные перегревы будут происходить с меньшей степенью вероятности.

<sup>7</sup> Использовалась чугунная сковорода.

<sup>8</sup> Если в это время производить перемешивание, можно сильно повредить шпатель. Также, не имея хорошей тяги, желательно в это время держаться от тигля подальше.

<sup>9</sup> В течение этого времени требуется постоянный контроль за реакцией.

<sup>10</sup> Для получения углекислого газа к смеси 10 г  $\text{NaHCO}_3$  и 30 мл воды по каплям добавлялась смесь 20 г 36%-й серной кислоты (электролита для автомобильных аккумуляторов) с 20 мл воды.

<sup>11</sup> Удобно использовать воронку Бюхнера.

<sup>12</sup> Карбонат титровался соляной кислотой по фенолфталеину. Нитрит – волюметрически (см. главы 4.1 и 4.3.7).

<sup>13</sup> Суммарная масса желто-коричневого осадка оксида свинца (глета) после проведения реакции составила 218.72 г. При экстракции 70%-й уксусной кислотой практически весь этот осадок перешел в раствор, т.е. в результате проведенной реакции в оксид перешло 100% исходного свинца.

<sup>14</sup> Вне зависимости от источника приобретения сульфата магния перед взвешиванием его следует прокалить для того, чтобы снизить погрешность из-за наличия кристаллизационной воды. При использовании электроплиты прокаливать следует около получаса при максимальном нагреве тонким слоем.

<sup>15</sup> Если позволить смеси остыть, то часть осадка подрастворится. Вероятно, в растворе нитрит-нитратных солей растворимость карбоната магния повышается по сравнению с чистой водой, причем эта растворимость увеличивается с понижением температуры (как, например, у гипса). В дальнейшем при нагреве смеси этот осадок снова выпадет и чрезвычайно затруднит выпаривание, т.к. ляжет тонким слоем на дно, вызывая очень сильные толчки смеси. Такую смесь придется либо еще раз фильтровать, либо выпаривать при постоянном перемешивании, либо феном. По той же причине осадок лучше не промывать.

<sup>16</sup> Вначале выпаривание производилось в стакане на 500 мл, далее в тигле до плавления остатка.

<sup>17</sup> Наверное, можно использовать ткань.

<sup>18</sup> Расплав лучше всего выливать на тонкий лист металла, например, на противень. Сплавленная масса легко отслаивается по мере охлаждения противня (из-за сильной термической деформации металла). Наоборот, с массивного металлического предмета, например, со сковороды расплав снимается с трудом.

<sup>19</sup> Нитрит не следует хранить на воздухе из-за сильной гигроскопичности.

## **Эксперимент 2. Получение нитрита калия восстановлением нитрата калия свинцом при нагреве на электрической плите (выход 61%)**

Для оценки реальной мощности плиты было замерено время, за которое включенная плита потребляла 0.01 кВт-ч энергии по счетчику при условии отключения на время измерения всех остальных электроприборов, подключенных через тот же счетчик. Замеренное время было 20.6 секунд, что соответствует мощности 1.74 кВт (мощность самой конфорки будет несколько меньше из-за потерь в проводах).

В тигле сплавлялась смесь 100.09 г  $\text{KNO}_3$  и 219.61 г Pb <sup>1</sup>. После плавления смеси первые 15 минут производилось частое перемешивание, далее – время от времени. Через приблизительно 1 час после начала плавления дважды возникали очаги экзотермической реакции, но полностью смесь не охватывалась<sup>2</sup>. Всего время реакции 1.5 часа.

Полученный продукт экстрагировался непосредственно в тигле четырьмя порциями воды: одной 100 мл и тремя по 50 мл. Каждый раз после добавления новой порции воды смесь кипятилась несколько минут с пере-

мешиванием, после чего жидкая фаза декантировалась с тяжелого осадка. Экстракты объединялись, охлаждались холодной водой до комнатной температуры и через них пропускался углекислый газ, полученный из 10 г  $\text{NaHCO}_3$ <sup>3</sup>. Полученный раствор фильтровался через бумажный фильтр, осадок на фильтре дважды промывался водой. Объем полученного фильтрата составил около 250 мл. Фильтрат упаривался досуха, остаток сплавлялся. Масса продукта 84.04 г.

Анализ показал следующий состав полученного продукта<sup>4</sup>:

$\text{KNO}_2$	53.8 г
$\text{K}_2\text{CO}_3$	1.99 г
$\text{KNO}_3$	28.3 г

Таким образом, 63.8% исходного нитрата перешло в нитрит. Выход в пересчете на вступивший в реакцию свинец 82.3%<sup>5</sup>.

Содержание карбоната вполне приемлемое, поэтому можно обойтись без его осаждения. К полученному веществу добавлялось 30 г воды и смесь нагревалась до растворения. Раствор желтого цвета, мутный. Он охлаждался холодной водой, добавлялось 10 г спирта, смесь перемешивалась. Полученный 2-фазный раствор помещался на отстаивание в холодильник. После охлаждения до 8°C смесь фильтровалась через крупнопористый фильтр Шотта. Осадок промывался в 2 порции смесью 15 г воды и 15 г спирта. Фильтрат, объединенный с промывочными фракциями, упаривался вначале в стеклянном стакане до небольшого объема, затем в тигле до плавления остатка. Расплав выливался на металлический поддон, после остывания разбивался на кусочки молотком и помещался в герметичную тару<sup>6</sup>.

Масса продукта 65.58 г, состав:

$\text{KNO}_2$	51.5 г (81.0%)
$\text{K}_2\text{CO}_3$	1.94 г (3.05%)
$\text{KNO}_3$	10.1 г (15.95%)

Практический выход  $\text{KNO}_2$  составил 61.1% в пересчете на исходный нитрат.

#### Примечания

<sup>1</sup> См. примечания 1-5 к предыдущей прописи.

<sup>2</sup> См. примечание 6 к предыдущей прописи.

<sup>3</sup> См. примечание 10 к предыдущей прописи.

<sup>4</sup> См. примечания 11, 12 и 16 к предыдущей прописи.

<sup>5</sup> Суммарная масса осадка после проведения реакции составила 233.12 г. Экстракция этого осадка 70-й уксусной кислотой дала в остатке 60.47 г непрореагировавшего свинца в порошкообразном виде. Т.е. в реакцию вступило 70% исходного свинца.

<sup>6</sup> См. примечания 16-19 к предыдущей прописи.

### Эксперимент 3. Восстановление нитрата натрия серой (выход 33%)

Реакция проводилась при нагреве на среднем огне газовой плиты. К расплаву 100.01 г  $\text{NaNO}_3$  с малым количеством  $\text{NaOH}$  добавлялось порциями 13.01 г серы (приблизительно в 100 порций) и остаток  $\text{NaOH}$  (в 8 порций, общее количество  $\text{NaOH}$  использованное в реакции 5.75 г).

После добавления очередной порции серы происходило вспыхивание (несильное пламя), после чего смесь перемешивалась шпателем в течение порядка 6 секунд (до полного исчезновения пламени и еще немного). Всего на

добавление ушло 25 минут, считая от момента, когда исходная смесь селитры с NaOH расплавилась.

Титрование полученного расплава (масса 130.76 г) показало следующий состав:

NaOH	12.55 г (9.6%)
NaNO <sub>2</sub>	27.33 г (20.9%)
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	39.36 г (30.1%)
NaNO <sub>3</sub>	51.52 г (39.4%)
Выход NaNO <sub>2</sub> составил 33.6%.	

#### *Эксперимент 4. Восстановление нитрата натрия метабисульфитом (выход 20%)*

Реакция проводилась при нагреве электрической плиты мощностью 1 кВт. Плавилась смесь 21 г NaNO<sub>3</sub> и 22 г NaHCO<sub>3</sub>. К полученной суспензии в 5 порций добавлялось 24 г Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Метабисульфит заметно разлагался при контакте с расплавленной поверхностью смеси. При этом он желтел и выделялся желтый едкий дым. После каждого добавления смесь тщательно перемешивалась. В конце получилась загустевшая полумягкая масса, которая оставалась на конфорке еще 20 минут.

Титрование продукта производилось только по нитриту и карбонату и показало следующие количества:

4.9 г Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
3.5 г NaNO <sub>2</sub>
Выход NaNO <sub>2</sub> составил 20.5%.

#### *Эксперимент 5. Восстановление нитрата калия крахмалом (выход 33%)*

88 г KNO<sub>3</sub> измельчалось в ступке и тщательно смешивалось с 13.2 г картофельного крахмала. Эта смесь добавлялась порциями примерно по 4 г в тигель, нагреваемый на максимальном огне газовой плиты. Время реакции каждой порции примерно 45 секунд. В конце получалась прозрачный расплав. После охлаждения анализ показал концентрацию нитрита 15.5% и карбоната 16.2%. Полученное вещество снова плавилось и к расплаву добавлялось 17.7 г крахмала порциями примерно по 1 г. Без перемешивания, иначе происходят выбросы расплава. В течение реакции образуется черный дым. В конце новые порции реагируют медленно. После охлаждения остаток 64.44 г.

Состав:

25.1 г KNO <sub>2</sub>
21.4 г K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
17.9 г KNO <sub>3</sub>

Выход KNO<sub>2</sub> составил 33.8%.

Метод требует осаждения карбоната.

При повторении этой реакции в одну стадию оптимальным, вероятно, будет добавление в нагретый тигель смеси селитра-крахмал в отношении 2:1.

### *3.1.3 Поглощение окислов азота водной щелочью*

Метод трудоемок. Требует большого расхода исходных веществ (довольно, правда, недорогих), но исключает сильную термообработку с вытекающими из нее проблемами и дает продукт, требующий меньше усилия по очистке.

В основе метода следующая реакция:



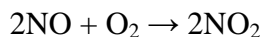
Вместо натриевой щелочи можно применять калиевую, а также карбонаты натрия и калия.

Оксид азота получается восстановлением водной азотной кислоты, получаемой *in situ* из нитрата натрия или калия и электролита для автомобильных аккумуляторов (36%-й серной кислоты). В качестве восстановителя можно применять разные неактивные металлы (например, медь, олово, свинец) и углеводы (сахароза).

Учитывая невысокую концентрацию получающейся азотной кислоты, можно предположить, что восстановление будет идти преимущественно до оксида азота (II):



Оксид азота (II), смешиваясь с кислородом воздуха, переходит в требуемый оксид азота (IV):



### Меры предосторожности.

Выделяющиеся оксиды азота – яды. Работать только под тягой или в очень хорошо проветриваемом месте. Необходимо предусмотреть возможность, если реакция образования окислов станет неуправляемой и реакционную смесь выбросит из колбы (а в ней горячие серная и азотная кислоты). Обязательно под рукой пищевая сода и много воды. Работать в маске. Резиновые или виниловые перчатки. Рядом должна находиться емкость с холодной водой для охлаждения реакционной колбы в случае, если реакция становится слишком бурной.

### Эксперимент 1. Оксид азота из меди, нитрата натрия и серной кислоты

**В круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, смешивались 15 г меди<sup>1</sup>, 40 г  $\text{NaNO}_3$  и 150 мл 36%-й серной кислоты<sup>2</sup>. Смесь нагревалась. Выделяющийся из верхнего отвода<sup>3</sup> обратного холодильника газ через газоотводную полиэтиленовую трубку пропускался через раствор 20 г  $\text{NaOH}$  в 40 мл воды<sup>4</sup>. Всего на почти полное растворение меди ушло около 30 минут. Нерастворившийся остаток меди составил 0.95 г. Для нейтрализации полученного щелочного раствора до  $\text{pH} = 5$  ушло 37 мл 36%-й серной кислоты. Кислота добавлялась порциями. При добавлении порций относительно большого размера наблюдалось выделение бурых паров<sup>5</sup>. Титрование полученного раствора показало наличие 3.79 г  $\text{NaNO}_2$ . Если учесть результаты нейтрализации и очевидную потерю части нитрита при нейтрализации, то выход нитрита по меди получился близким к количественному.**

### Примечания

<sup>1</sup> В виде проволоки диаметром около 0.4 мм ("распушенный" многожильный провод).

<sup>2</sup> Электролит для автомобильного аккумулятора.

<sup>3</sup> Забор газа ведется сверху обратного холодильника для предотвращения попадания воды в газоотводную трубку.

<sup>4</sup> Здесь следует использовать большой стакан с высокими стенками, чтобы непрореагировавший оксид азота (II) эффективно смешивался с воздухом и получающийся диоксид азота, оставаясь в стакане, реагировал с щелочным раствором на его поверхности.

<sup>5</sup> Шла потеря нитрита.

При повторе этой методики для наработки нитрита пропускать оксид азота через щелочь нужно до нейтральной реакции. Тогда единственными продуктами реакции будут нитрит и нитрат. В случае с солями калия их можно легко разделить кристаллизацией значительно менее растворимого нитрата.

Для восстановления азотной кислоты до оксида азота можно использовать углеводы, например, обычный сахар. Это низкочатратная реакция, которая, однако, имеет и недостатки по сравнению с предыдущим экспериментом: во-первых, образуется углекислый газ (в продукте реакции появляется карбонат), во-вторых, протекание реакции довольно бурное – необходим тщательный контроль.

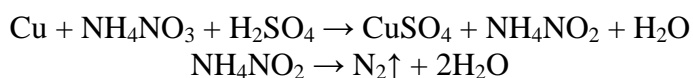
Общий вид стехиометрии окисления сахара берем из [15]. Условно говоря, процесс восстановления лежит где-то в пределах следующих реакций:



### *Эксперимент 2. Оксид азота из сахара, нитрата калия и серной кислоты*

**Аналогично предыдущему эксперименту проводилась реакция 13 г сахарного песка, 50 г KNO<sub>3</sub> и 130 мл 36%-й серной кислоты. Полученный газ пропускался через раствор 20 г NaOH в 40 мл воды. Периодически нагреватель убирался и колба охлаждалась холодной водой, т.к. реакция становилась слишком бурной. Полученный щелочной раствор нейтрализовался 20%-й серной кислотой (при использовании 36%-й начиналось выделение оксида азота). Кислота добавлялась небольшими порциями. Сразу начинал выделяться бесцветный газ, очевидно, CO<sub>2</sub>. Т.е. щелочь в процессе реакции была полностью нейтрализована. Для нейтрализации до pH = 5 ушло 76 мл. Титрование полученного раствора показало наличие 7.5 г NaNO<sub>2</sub>. Более подробно состав не исследовался.**

Попытка использовать для получения окиси азота из аммиачной селитры оказалась безуспешной. Восстановление шло до азота:



Но, вероятно, это неплохой способ получения медного купороса.

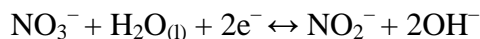
#### *3.1.4 Восстановление нитратов в водном растворе*

Восстановление нитратов в водном растворе – наиболее "мягкий" метод получения нитритов. Здесь не требуется применение высоких температур или ядовитых газов. Реакция проводится при нагреве на водяной бане. Главным недостатком этого метода является, пожалуй, трудоемкость при подготовке восстановителей, в качестве которых оптимально использовать губчатые свинец или цинк.

В литературе мне попала лишь одна ссылка, указывающая на возможность проведения подобной реакции [13, стр. 163]. Здесь в качестве восстановителя использовался свинец, полученный восстановлением ацетата свинца (II) цинком. Одну часть нитрата калия восстанавливали двумя частями свинца в течение 2 часов при нагреве на водяной бане. Выход 60%. Чистота продукта 80%.

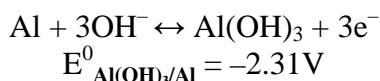
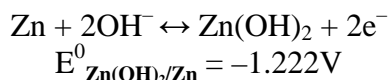
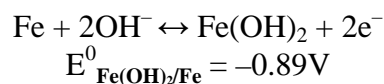
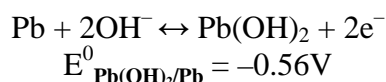
Я провел эксперименты с несколькими широкодоступными в бытовом отношении металлами, электрохимический потенциал которых достаточен для проведения этой реакции, и для которых имеется возможность получения в пористом виде с высокой удельной площадью поверхности. Это железо, цинк, свинец и алюминий.

Вначале теоретические соображения. Электродный потенциал реакции



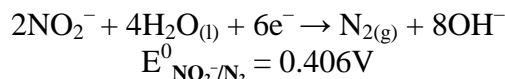
согласно [16] при  $\text{pH} = 13.996$  и  $T = 298.25\text{K}$  составляет  $E^0_{\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-} = 0.017\text{V}$ .

При тех же условиях для группы исследуемых металлов имеем следующие электродные потенциалы в порядке возрастания восстанавливающей способности (здесь и далее данные из [16]):

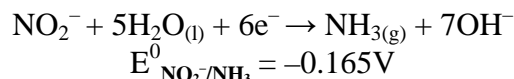


Таким образом, теоретически все эти металлы могут быть использованы для восстановления нитрат-аниона в нитрит. Очевидно, что восстановление можно проводить только в нейтральной или щелочной среде: в кислой среде нитрит-анион разлагается.

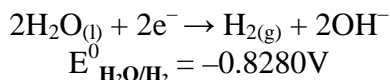
Потенциальными побочными реакциями могут быть восстановление нитрит-аниона до азота:



восстановление нитрит-аниона до аммиака:



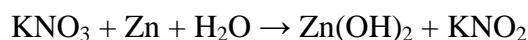
восстановление воды до водорода (при использовании цинка или алюминия):



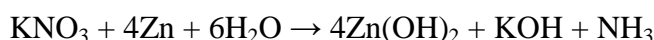
Полученные экспериментальные данные говорят, что побочное восстановление нитрит-аниона в выбранных условиях проведения реакции идет преимущественно или полностью по пути образования аммиака, а восстановление воды до водорода заметно проявляется только при применении в качестве восстановителя алюминия.

### 3.1.4.1 Цинк

основная реакция:



побочная реакция:



#### Цинковая пыль

В первых экспериментах я использовал техническую цинковую пыль неопределенного времени хранения с содержанием основного вещества около 92% (измерение проводилось при помощи измерения массы меди, вытесненной цинковой пылью из раствора сульфата меди, см. **примечание 1 к Эксперименту 1**). Реакция проводилась в водном растворе при нагреве на водяной бане (с температурой порядка 90-100°C) в неплотно закрытой колбе при периодическом (примерно раз в полчаса) перемешивании стеклянной палочкой. В конце измерялась кислотность полученного раствора (pH). Результаты сведены в Таблице 7. Выход ( $D_{\text{Zn}}$ ) приведен в пересчете на введенный в реакцию цинк (с учетом концентрации цинка в пыли).

Без предварительной очистки исходная цинковая пыль не взаимодействовала с раствором нитрата калия (эксперимент №1 в Таблице 7). Для очистки пыль обрабатывалась в течение 1 минуты разбавленным раствором уксусной кислоты с добавкой конц. соляной кислоты (на 5 г пыли 50 мл воды + 10 мл 70% уксусной кислоты + 1 мл конц. HCl), после чего жидкая фаза декантировалась, а цинковая пыль дважды промывалась водой. В очищенном виде цинковая пыль восстанавливала селитру до нитрита с выходом 3.0% в пересчете введенный в реакцию цинк (эксперимент №2 в Таблице 7). При введении в реакционную смесь щелочи выход повышался до 4.7% (эксперимент №3 в Таблице 7).

Таблица 7. Цинковая пыль. Без пары.

№	Zn пыль, г	KNO <sub>3</sub> , г	вода, мл	NaOH, г	Время, ч	pH	D <sub>Zn</sub>
1	3.62 <sup>a</sup>	3.15	30	0	5	7	0
2	2.98	3.15	30	0	5½	8	3.0%
3	3.08 <sup>a</sup>	3.33	30	0.172 г	5½	≥11	4.7%

<sup>a</sup> предварительно не промывалась AcOH+HCl

Использование цинка в составе гальванической пары с менее активными металлами позволяет изменить выход целевого продукта. Эксперимент строился следующим образом. Поверхность цинка активировалась промывкой смесью уксусной и соляной кислот, как описано выше. Пыль помещалась в воду, после чего добавлялся раствор соли металла (в небольшом количестве воды), который должен по идее играть роль гальванической пары. Смесью взбалтывалась и отстаивалась некоторое время (около 3 минут), после чего добавлялась селитра и полученная смесь нагревалась на водяной бане требуемое количество времени при периодическом (как описано выше) перемешивании. В качестве металлов использовались медь, ртуть и серебро. Соответствующие соли: медный купорос (в виде CuSO<sub>4</sub>\*5H<sub>2</sub>O), нитрат ртути (в виде Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>\*H<sub>2</sub>O) и нитрат серебра (AgNO<sub>3</sub>).

Использование пары цинковая пыль-медь позволило незначительно увеличить выход. Результат в Таблице 8.

Таблица 8. Цинковая пыль – медь.

№	Zn пыль, г	NaNO <sub>3</sub> , г	вода, мл	CuSO <sub>4</sub> <sup>c</sup> , г	Время, ч	pH	D <sub>Zn</sub>
1	1.7 <sup>a</sup>	2	7	0.2	7	–	4.4%
2	5.5	2	25	0.8 <sup>b</sup>	9¾	9	6.0%

<sup>a</sup> предварительно не промывалась AcOH+HCl

<sup>b</sup> добавлялся в 2 порции по 0.4 г, 2-я порция добавлялась через 30 минут после начала реакции

<sup>c</sup> в виде CuSO<sub>4</sub>\*5H<sub>2</sub>O

# ЧАСТЬ IV. ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ

При использовании цинковой пыли в паре с ртутью выход и без того небольшой еще прилично снизился.

Таблица 9. Цинковая пыль – ртуть.

№	Zn пыль, г	KNO <sub>3</sub> , г	вода, мл	Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>a</sup> , г	Время, ч	pH	D <sub>Zn</sub>
1	2.01	2.00	8	0.10	2½	9	1.3%

<sup>a</sup> в виде Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O

Радикальное увеличение выхода произошло при использовании серебра в качестве гальванической пары к цинку. Результаты представлены в Таблице 10. Здесь в целях иллюстративности дополнительно указан выход в пересчете на введенный в реакцию нитрат калия (D<sub>KNO<sub>3</sub></sub>). Выводы такие. Выход увеличивается с увеличением отношения массы нитрата серебра к массе исходной цинковой пыли, однако если использовать однократное введение нитрата серебра, то увеличивать это отношение выше 10% не имеет смысла (эксперименты №1-№5 в Таблице 10). Практически полностью реакция протекает за 2.5 часа, увеличение этого времени не приводит к увеличению выхода (эксперименты №3 и №4 в Таблице 10). Побочная реакция (восстановление до аммиака) начинает проявляться только при высоком содержании серебра и большом избытке восстановителя (эксперимент №8 в Таблице 10), приводя к уменьшению ожидаемого выхода по нитрату. Для того чтобы дополнительно увеличить выход, нитрат серебра следует добавлять порциями (эксперименты №6, №7 и №9 в Таблице 10). В данных экспериментах использовался 30-минутный интервал. Оптимальный выход (41.2% по цинку) был получен при введении нитрата серебра в 4 равные порции (эксперимент №7 в Таблице 10). Используя этот подход и увеличивая количество восстановителя можно почти количественно перевести нитрат калия в нитрит, получив таким образом весьма чистый продукт (эксперимент №9 в Таблице 10, выход по нитрату 95.4%). На примере экспериментов №9 и №10 в Таблице 10 также демонстрируется необходимость начальной активизации цинковой пыли: если в условиях эксперимента №9 не использовалась предварительная промывка кислотой, то выход по цинку падал на 5%, а выход по нитрату на 15% (эксперимент №10 в Таблице 10).

Таблица 10. Цинковая пыль – серебро

№	Zn пыль, г	KNO <sub>3</sub> , г	вода, мл	AgNO <sub>3</sub> , г	Время, ч	pH	D <sub>Zn</sub>	D <sub>KNO<sub>3</sub></sub>
1	5.02	4.02	30	0.050	6½	8	11.1%	19.8%
2	5.00	4.03	30	0.25	6½	8	21.1%	36.9%
3	5.02	4.01	30	0.49	6½	8	26.7%	46.6%
4	5.00	4.00	30	0.50	2½	8	27.3%	47.6%
5	5.02	4.06	30	1.0	6½	9	27.7%	46.7%
6	5.00	4.03	30	0.51 <sup>a</sup>	12	–	32.9%	56.9%
7	5.00	4.03	30	0.81 <sup>b</sup>	2½	9	41.2%	70.3%
8	5.50	2.02	16	1.0	2½	11	21.7%	81.0%
9	2.75	1.22	10	0.41 <sup>b</sup>	2½	9	30.7%	95.4%
10	2.76 <sup>c</sup>	1.22	10	0.40 <sup>b</sup>	2½	8	25.3%	79.1%

<sup>a</sup> добавлялся в 2 одинаковые порции, 2-я порция добавлялась через 30 минут после начала реакции

<sup>b</sup> добавлялся в 4 одинаковые порции, порции добавлялись с 30-минутным интервалом

<sup>c</sup> предварительно не промывалась AcOH+HCl

В целом можно сделать следующий вывод: принципиально цинковую пыль можно использовать для практического получения нитрита.

Недостатки метода. Цинковая пыль не является легко доступным в бытовом отношении реактивом. Для проведения экспериментов использовалась хранившаяся долгое время цинковая пыль неизвестного производителя и как может повлиять переход на пыль с другими характеристиками (хотя бы с другим размером зерна) предсказать трудно. Максимальный достигнутый выход по цинку составляет всего немногим более 40%. При этом выход по нитрату 70%. Хотя, конечно, полученный продукт во многих случаях можно использовать без очистки, поскольку основной примесью является непрореагировавший нитрат. Метод требует применения относительно большого количества серебра. Также метод требует значительного избытка восстановителя (при этом большая его часть

остается неизрасходованной). Так для получения продукта, содержащего 50 г нитрита калия в рамках одного подхода, потребуется оценочно 85 г нитрата калия, 105 г цинковой пыли (почти двукратный избыток) и 17 г  $\text{AgNO}_3$ . Ожидаемая чистота полученного продукта без дополнительной очистки около 66%.

Основным достоинством метода является минимальное протекание побочных реакций, что дает возможность получить целевой продукт с высокой степенью чистоты без дополнительных очисток. Так из 62 г нитрата калия, 140 г цинковой пыли и 21 г  $\text{AgNO}_3$  можно получить 50 г нитрита калия в виде продукта с чистотой 95% (следует иметь в виду, что при масштабировании загрузок выход может меняться).

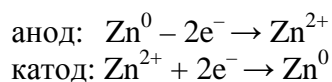
Из отфильтрованного осадка после проведения реакции можно регенерировать серебро, растворив осадок в разбавленной серной или соляной кислоте. Оставшееся серебро можно снова перевести в нитрат. Оставшийся в растворе сульфат или хлорид цинка тоже может найти достойное применение.

Как уже было замечено, цинковая пыль не является легко доступным в бытовом отношении реактивом. Потому были предприняты попытки использовать в данной реакции электрохимически и химически восстановленный цинк.

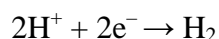
Источником цинка во всех случаях служили аноды (стаканчики) от солевых угольно-цинковых батареек типоразмера "D". К слову, солевые угольно-цинковые элементы – это наиболее недорогой тип батареек.

### Электрохимически восстановленный цинк

Электрохимический губчатый цинк получался в рамках электролиза при использовании в качестве электролита разбавленной серной кислоты. Вначале цинк с анода переходил в раствор, образуя сульфат цинка, который потом восстанавливался на катоде:



Конкурентная катодная реакция – восстановление водорода:



Детали получения электрохимического цинка см. **Эксперимент 5**.

В реакции восстановления использовались 110 мл воды, 50 г нитрата натрия, 89 г восстановленного цинка и 2 г нитрата серебра. Реакция проводилась в течение 55 часов при перемешивании. Температура поддерживалась на уровне 100-120°C. Выход нитрита по цинку составил всего 9.6%. Причем еще 17.5% цинка ушло на побочную реакцию восстановления до аммиака.

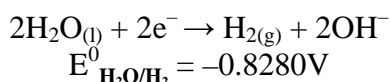
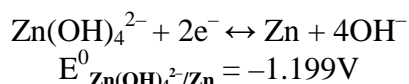
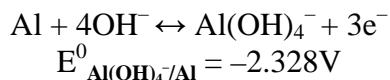
Возможно, подбором условий проведения электролиза можно изменить качество получающегося цинка в требуемую сторону. В частности, можно пробовать электролиз цинката натрия  $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$  в щелочной среде. Но, вероятно, в любом случае этот подход останется достаточно трудоемким.

### Химически восстановленный цинк

Последняя серия экспериментов проводилась с химически восстановленным цинком. Вариант использования химически восстановленного цинка оказался наиболее выигрышным с точки зрения выхода целевого продукта.

Химическое восстановление цинка, равно как железа или свинца, в бытовых условиях удобно производить с помощью алюминиевой фольги. Однако в нейтральных условиях цинк восстанавли-

ваться отказался. Кислые условия реакционной среды для восстановления цинка не подходят: цинк сам охотно реагирует с кислотами. Для восстановления пришлось использовать сильнощелочную смесь, получаемую смешиванием растворов сульфата цинка и гидроксида натрия, взятого в избытке. Алюминий также требуется применять в избытке, т.к. одновременно активно протекает реакция восстановления воды до водорода. Электродные потенциалы реакций ([16]):



В качестве источника цинка используются цинковые аноды (стаканчики) от солевых угольно-цинковых батареек. Вначале цинк растворяется в разбавленной серной кислоте (электролит для аккумуляторов), затем полученный раствор сульфата цинка смешивается с раствором щелочи, после чего производится восстановление алюминиевой фольгой.

При соблюдении определенных условий выход получающегося пористого цинка можно довести до 65-70% в пересчете на взятый батарейный цинк.

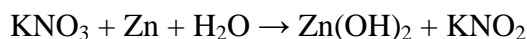
Полученный цинк обладает высокой активностью. Он не предназначен для сколько-нибудь длительного хранения и должен использоваться сразу после приготовления.

В отличие от цинковой пыли, пористый цинк без гальванической пары количественно восстанавливает нитрат-анион до аммиака. При молярном отношении нитрата к цинку равном 0.49 выход нитрита по цинку оказался всего 1.6%.

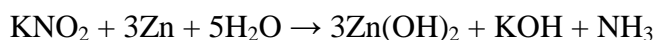
Использование гальванической пары с серебром или медью радикально меняет ситуацию.

### Химически восстановленный цинк. Пара цинк-серебро

Первый ряд экспериментов проводился с парой цинк-серебро. Результаты некоторых характерных экспериментов представлены в Таблице 11. Первые эксперименты показали следующие особенности данного синтеза. Проходят две конкурентные реакции. В целевой происходит образование нитрита:



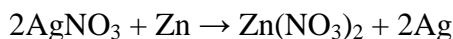
В побочной происходит восстановление нитрата до аммиака:



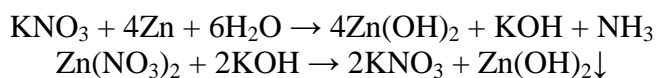
При достаточном (хотя бы для протекания второй реакции) количестве нитрата, чистый цинк в реакции расходуется практически полностью. Добавление серебра ослабляет интенсивность протекания второй реакции. Однако увеличение содержания серебра в цинке выше 2% практически не имеет смысла (сравните в Таблице 11 эксперименты №3 и №5 или №8 и №10).

Протеканию второй реакции способствует уменьшение молярного отношения введенной в реакцию селитры к исходному количеству цинка (коэффициент **k**). При снижении этого показателя ниже единицы выход нитрита снижается довольно резко (эксперименты №1 и №2 в Таблице 11), что вполне логично.

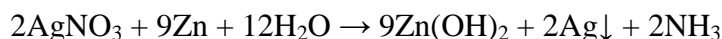
Интересной особенностью применения такой цинк-серебряной пары оказалось то, что в нейтральной среде реакция восстановления идет почти полностью по пути восстановления до аммиака. И только после увеличения pH скорость этой реакции в достаточной степени уменьшается. При проведении реакции pH растет естественным образом в результате протекания второй реакции, однако если принять меры к стабилизации нейтрального pH, то реакция практически полностью проходит по второму пути. Этот эффект проявляется в начале проведения реакции. Осаждение серебра из соли приводит к появлению в растворе цинк-катиона:



В результате восстановления образуется гидроксид-анион, который вступая в реакцию цинк-катионом немедленно осаждается в виде гидроокиси цинка:



Таким образом, pH не начнет повышаться, пока весь цинк из раствора не будет осажден. Собственно, весь этот процесс – это хоть и небольшая, но все же нецелевая трата цинка. Суммарно процесс можно записать в виде следующего уравнения:



Для уменьшения скорости побочной реакции к реакционной смеси после осаждения серебра и до добавления селитры добавлялось некоторое количество гидроокиси натрия. Этот шаг позволил поднять выход нитрита в среднем на 15% (эксперименты №7-12 в Таблице 11) доведя его до величины 80% и выше.

Вводимая в реакцию щелочь дополнительно загрязняет конечный продукт. Поэтому желательно держать ее количество на нижнем уровне. Оптимальная концентрация оказалась порядка 0.2-0.25 моль/л. При снижении этой концентрации в 2 раза выход падал на 5% (эксперимент №7 в Таблице 11).

Эксперименты №1-№11 в Таблице 11 проводились при периодическом перемешивании с интервалом полчаса. Дополнительно увеличить выход можно применяя постоянное перемешивание с помощью механической мешалки (эксперимент №12 в Таблице 11 по сравнению с экспериментом №8 в той же таблице – повышение выхода примерно на 5%).

Таблица 11

№	Ag, %	k	D <sub>Zn</sub>	Q <sub>OH/NO<sub>2</sub></sub>	C <sub>OH-</sub>
1	8.1	0.71	38.9%	1.01	0
2	4.9	0.42	25.8%	1.37	0
3	4.7	1.08	63.9%	0.37	0
4	1.2	0.88	56.8%	0.70	0
5	1.1	1.22	64.3%	0.51	0
6	1.9	1.06	65.4%	0.39	0
7	2.0	1.13	70.6%	0.40	0.11M
8	2.0	1.10	76.6%	0.28	0.22M
9	1.5	1.45	80.7%	0.23	0.24M
10	3.0	0.98	76.0%	0.30	0.24M
11	3.6	1.73	86.9%	0.14	0.24M
12*	2.0	1.12	81.2%	0.22	0.22M

\* перемешивание

Обозначения в Таблице 11:

**Ag, %** – массовое процентное содержание серебра по отношению к цинку

**k** – молярное отношение нитрат-аниона к цинку

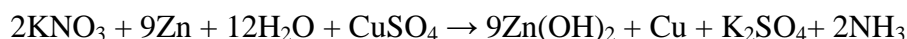
**D<sub>Zn</sub>** – выход нитрита по цинку

**Q<sub>ОН/NO<sub>2</sub></sub>** – молярное отношение в полученном продукте образовавшихся в результате восстановления гидроксид-аниона к нитрит-аниону

**C<sub>ОН</sub>** – исходная концентрация гидроксид-аниона

### Химически восстановленный цинк. Пара цинк-медь

Применение в качестве второго металла меди снизило выход нитрита (Таблица 12). Добавление щелочи в этом случае не приводило к чувствительному подавлению побочной реакции (эксперименты №5 и №6 по сравнению с экспериментом №4 в Таблице 12). При повышении процента содержания меди по отношению к цинку выше 1.5% выход заметно снижается (эксперименты №1 и №5 по сравнению с экспериментом №4 в Таблице 12). Перемешивание, как и в случае с серебряной парой, приводит к небольшому увеличению выхода (эксперимент №6 в Таблице 12). При использовании пассивированного гидроокисью алюминия цинка течение побочной реакции заметно ослаблялось (эксперимент №3 в Таблице 12), однако около 52% цинка осталось неизрасходованным (похоже на поведение цинковой пыли). Также аналогично рассмотренному выше эффекту стабилизации pH, в начальной фазе реакции идет осаждение гидроокиси цинка, приводя к нецелевой трате восстановителя. В данном случае суммарное уравнение можно записать следующим образом:



Влияние этого эффекта заметно проявлялось при большом количестве меди (эксперимент №2 в Таблице 12).

Таблица 12

№	Cu, %	k	D <sub>Zn</sub>	Q <sub>ОН/NO<sub>2</sub></sub>	C <sub>ОН</sub>
1	3.5	1.01	37.2%	0.85	0
2	11.5	1.49	13.7%	0	0
3*	1.7	1.76	27.1%	0.23	0
4	1.1	1.19	51.0%	0.75	0
5	2.2	1.25	43.0%	1.28	0.30M
6**	1.5	1.06	53.7%	0.83	0.21M

\* цинк содержал 15% Al(OH)<sub>3</sub>

\*\* перемешивание

Обозначения в Таблице 12:

**Cu, %** – массовое процентное содержание меди по отношению к цинку

**k** – молярное отношение исходного количества нитрат-аниона к цинку

**D<sub>Zn</sub>** – выход нитрита по цинку

**Q<sub>ОН/NO<sub>2</sub></sub>** – молярное отношение в полученном продукте образовавшихся в результате восстановления гидроксид-аниона к нитрит-аниону

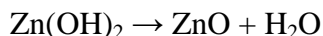
**C<sub>ОН</sub>** – исходная концентрация гидроксид-аниона

### Химически восстановленный цинк. Аналитические исследования

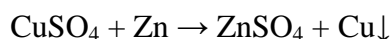
Использование свежевосстановленного сырого цинка затрудняет измерение его точной массы. По этой причине количество введенного в реакцию цинка рассчитывалось косвенно на основании аналитических исследований продуктов реакции.

Титрованием определялись концентрации нитрит- и гидроксид-анионов.

Осадок от реакции сушился при 100-140°C, при этом гидроксид цинка переходил в оксид [17]:

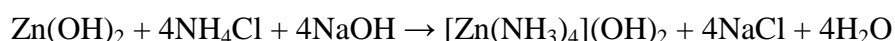


Полученный осадок анализировался на содержание непрореагировавшего цинка и окисей алюминия. Для нахождения количества свободного цинка использовалось реакция замещения цинка медью:



Присутствующие в качестве примесей гидроксиды цинка и алюминия переводились при этом в раствор при помощи серной кислоты.

Анализ остатка на содержание окисей алюминия проводился путем перевода оксида цинка и оксида алюминия в раствор с помощью соляной (или серной) кислоты. Фильтрация освобождала этот раствор от взвеси меди или серебра. Фильтрат подщелачивался, в результате чего в осадок выпадали гидроксиды цинка и гидроксиды алюминия. Далее фильтрат обрабатывался нашатырем, в результате чего выпадавшая гидроксиды цинка снова растворялась, переходя в аммиакат [18]:



Гидроксиды алюминия отфильтровывались и сушились при температуре 100-110°C. Если ориентироваться на данные [19], можно принять, что гидроксиды алюминия переходят в этих условиях в бемит:



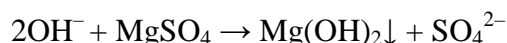
Суммируя количества цинка, требуемые для протекания различных фаз реакции, с непрореагировавшим остатком цинка, получаем оценку для исходного количества цинка. По этой оценке считался выход для реакций восстановления нитратов.

Для контроля также рассчитывалось теоретическое количество осадка (оксид цинка от всех фаз восстановления + непрореагировавший цинк + парный металл + бемит). Это количество сравнивалось с экспериментальной величиной. В подавляющем большинстве экспериментов разброс этих величин находился в рамках 2%.

Пример подобной аналитики представлен в **Эксперименте 4**.

### Очистка полученного нитрита

В целом справедливы методы очистки, описанные в *главе 3.1.2*. В случае восстановления порошковым цинком можно внести некоторые коррективы. Отсутствие ядовитого свинца освобождает от необходимости его осаждения пропусканием углекислого газа и позволяет таким образом упростить процедуру выделения конечного продукта. Для осаждения гидроксид-аниона используем сульфат магния:



Образующиеся сульфаты натрия и калия, равно как и оставшийся нитрат калия, обладают относительно низкой растворимостью в воде и от хорошо растворимого нитрита их можно отделить кристаллизациями. В качестве примера (**Эксперимент 6**) представлен процесс очистки фильтратов

от нескольких экспериментов с применением пористого цинка. Чистота полученного продукта выше 83%, потери при очистке составили 14%.

### Выводы

Цинк в составе гальванической пары с серебром является приемлемым восстановителем для получения нитрита из нитрата.

Использование технической цинковой пыли позволило восстановить нитрат калия до нитрита с максимальным выходом 41.2% (в пересчете на цинк). При использовании 5.0 г цинковой пыли, 0.8 г нитрата серебра и 4.0 г нитрата калия получается продукт, содержащий 2.38 г нитрита калия и 1.2 г нитрата калия (**Эксперимент 1**).

Изменением количества исходных реагентов можно значительно увеличить долю нитрита в конечном продукте. При использовании 2.75 г цинковой пыли, 0.41 г нитрата серебра и 1.22 г нитрата калия получается продукт, содержащий 0.98 г нитрита калия и 0.05 г нитрата калия (**Эксперимент 2**).

Электрохимически восстановленный цинк дал выход нитрита менее 10%. Дальнейшее исследование этого метода не производилось.

Пористый цинк, получаемый восстановлением цинката натрия алюминием, позволил поднять выход нитрита выше 85%. Для получения максимального выхода требуется большой избыток нитрата, что создает дополнительные сложности при очистке конечного продукта. Однако если смириться с понижением выхода до 80%, то работать можно лишь с небольшим избытком нитрата. Пористый цинк получается из гранулированного или листового цинка, источником которого могут быть обычные угольно-цинковые батарейки. Выход пористого цинка составляет порядка 65-70%. В результате восстановления образуется смесь содержащая нитрит-, нитрат- и гидроксид-анионы. Эта смесь требует дополнительной очистки. Осаждение гидроксид-аниона можно проводить сульфатом магния.

Применяя этот метод из 17.8 г цинка от батареек, 77 г 36%-й серной кислоты, 0.5 г медного купороса, 50 г NaOH, 9.6 г алюминиевой фольги, 0.36 г AgNO<sub>3</sub>, 20 г калиевой селитры и 1.9 г MgSO<sub>4</sub> можно получить смесь, состоящую из 12.3 г KNO<sub>2</sub> и 6.8 г сульфатов-нитратов калия-натрия. После очистки ожидаемое количество нитрита в продукте 10.6 г, примесь сульфатов-нитратов 2.1 г.

Если учитывать потери на каждой стадии синтеза (получение пористого цинка, восстановление и очистка), то выход нитрита составляет 45-49% по отношению к массе исходного цинка. Т.е. для получения 50 г нитрита (что в большинстве случаев достаточно для получения 5 г нитроэтана) теоретически требуется пять-шесть стаканчиков от угольно-цинковых батареек типоразмера "D" и нитрат серебра, полученный из 1.1 г серебра (может быть получен по аналогии с получением нитрата ртути).

Применение вместо серебра меди в общем случае не целесообразно. Максимально достигнутый выход при применении цинк-медной пары оказался чуть менее 54%. В отличие от цинк-серебряной пары, при работе с цинк-медной парой добавление щелочи и перемешивание несильно влияют на выход.

Для наглядности часть результатов экспериментов с химически восстановленным цинком отражена на рисунке 1. Здесь выделены три группы: пара цинк-серебро с добавкой щелочи (концентрация 0.22-0.24 моль/л), пара цинк-серебро без добавки щелочи и пара цинк-медь. Для первой группы подразумевается исходная концентрация щелочи 0.22-0.24 моль/л. Если в эксперименте использовалась отличная начальная концентрация щелочи, она указывается рядом с точкой. Также для всех то-

чек обозначено процентное содержание дополнительного металла по отношению к массе введенного в реакцию цинка. Выход указывается по отношению к исходному цинку.

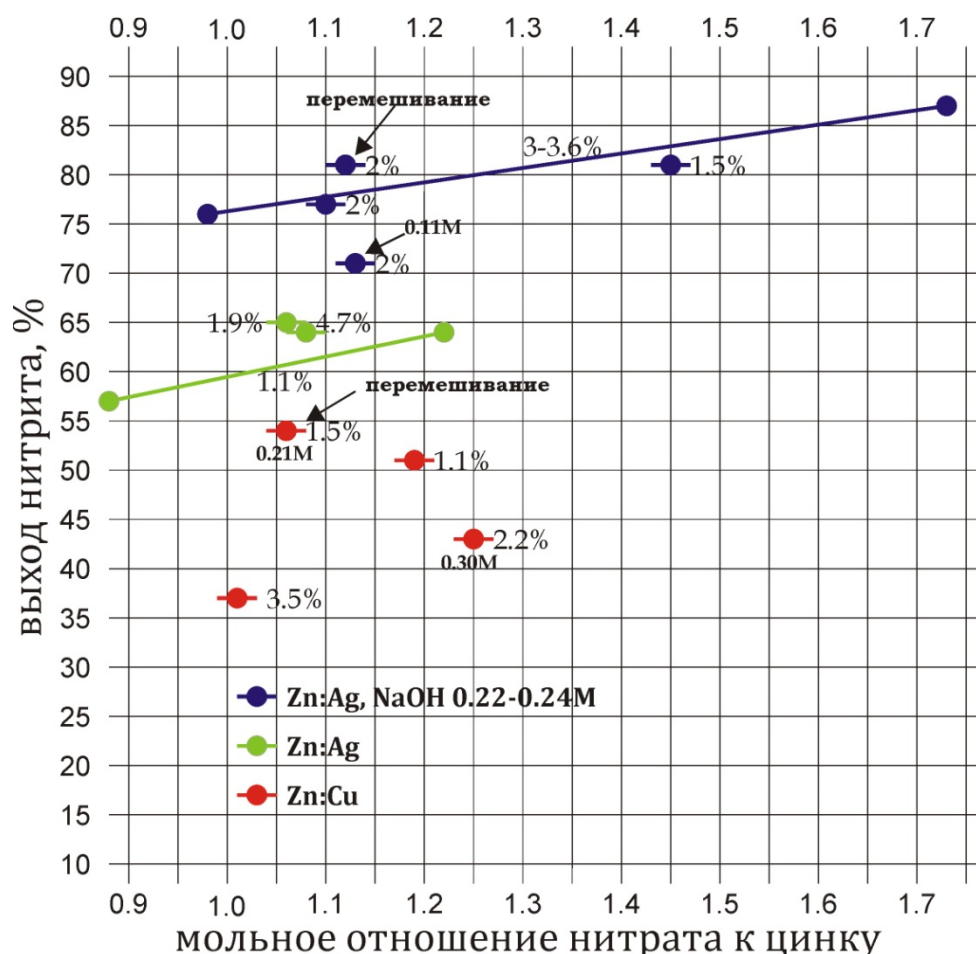


Рисунок 1. Выход нитрита при использовании химически восстановленного цинка.

### Эксперимент 1. Цинковая пыль-серебро (выход 41% по цинку)

5.00 г цинковой пыли<sup>1</sup> помещалось в круглодонную колбу объемом 100 мл. Последовательно добавлялось 50 мл воды, 10 мл 70% уксусной кислоты и 1 мл конц. соляной кислоты. Смесь взбалтывалась около одной минуты. Жидкая фаза декантировалась и порошок цинка дважды промывался водой. Добавлялось 25 мл воды. При интенсивном взбалтывании тонкой струйкой добавлялся раствор 202 мг  $\text{AgNO}_3$  в 5 мл воды. К полученной смеси добавлялось 4.03 г  $\text{KNO}_3$ . На колбу устанавливался небольшой воздушный обратный холодильник, обжатый сверху неплотно фольгой. Смесь нагревалась на водяной бане с температурой 80-100°C. Через полчаса колба охлаждалась водой<sup>2</sup>, добавлялся раствор 205 мг  $\text{AgNO}_3$  в 2 мл воды и колба снова помещалась в нагревательную баню. Эта итерация повторялась еще 2 раза с периодом 30 минут. После последнего добавления смесь дополнительно нагревалась еще 1 час.

Смесь фильтровалась на воронке Бюхнера через бумажный фильтр, осадок тщательно промывался водой. Титрование фильтрата показало содержание нитрита калия в количестве 2.385 г (выход 41.2% по цинку<sup>3</sup> и 70.3% по

нитрату). Фильтрат имел рН на уровне примерно 8-9, таким образом, основной примесью к нитриту является непрореагировавший нитрат (в количестве около 1.20 г).

### Примечания

<sup>1</sup> Концентрация цинка в исходной пыли 92%. Измерение концентрации цинка в технической цинковой пыли проводилось следующим образом. К раствору 6.28 г медного купороса в 16 мл воды добавлялось 1.019 г цинковой пыли, смесь перемешивалась при комнатной температуре 20 минут и затем 5 минут при 60°C. Добавлялось 5 мл 36% серной кислоты. Дополнительно смесь нагревалась 5 минут при 60°C. Жидкая фаза декантировалась, осадок промывался несколькими порциями воды и сушился при 80°C. Масса осадка меди составила 911 мг, что соответствует 937 мг цинка. Это соответствует исходной концентрации цинка 92.0%.

<sup>2</sup> Если добавлять раствор нитрата серебра в горячую смесь, через краткий латентный период происходит бурное вскипание – смесь может "убежать".

<sup>3</sup> При расчете выхода за исходную массу цинка принимается масса цинка, содержащаяся в пыли за вычетом массы цинка ушедшей на восстановление серебра.

### Эксперимент 2. Цинковая пыль-серебро (выход 95% по нитрату)

Реакция проводилась аналогично предыдущей с 2.75 г цинковой пыли, 5 мл воды и 1.22 г  $\text{KNO}_3$ . Добавление 0.41 г  $\text{AgNO}_3$  проводилось четырьмя примерно равными порциями в виде раствора каждой в 1 мл воды (добавление всех порций кроме первой проводилось в горячую реакционную смесь). рН в конце реакции был на уровне 8-9. Выход нитрита калия 980.2 мг (30.7% по цинку и 95.4% по нитрату).

### Эксперимент 3. Химически восстановленный цинк-серебро (выход 81% по цинку)

Для получения пористого цинка использовался стаканчик от батарейки "GP" массой 17.82 г. Для растворения использовалось 77.21 г 36%-й серной кислоты (электролита для аккумуляторов). Для восстановления использовалось 9.62 г алюминиевой фольги. Все в рамках стандартной методики (Эксперимент 1 главы 3.2.2). Выход пористого цинка составил 11.659 г (65.4%).

Полученный пористый цинк сразу после последней промывки, в сыром виде помещался в круглодонную колбу объемом 270 мл. Добавлялось 60 мл воды. При взбалтывании в 6 порций добавлялся раствор 366 мг  $\text{AgNO}_3$  в 10 мл воды. Через 3 минуты после начала добавления добавлялся раствор 1.027 г  $\text{NaOH}$  <sup>1</sup> в 10 мл воды. После чего добавлялось 20.03 г  $\text{KNO}_3$  и 10 мл воды. Смесь взбалтывалась и помещалась для нагрева в водяную баню<sup>2</sup> на время 6 ч. Первые 4 часа производилось перемешивание смеси с помощью механической мешалки. Полученная смесь фильтровалась на воронке Бюхнера через бумажный фильтр. Осадок промывался в несколько порций водой (в сумме 140 мл) и сушился 1 час при 110-130°C. Масса высушенного осадка 14.46 г.

Титрование фильтрата показало содержание нитрит-аниона 12.331 г в пересчете на нитрит калия (выход 81.2% по цинку и 73.1% по нитрату). Разница между содержанием гидроксид-аниона в конце и в начале реакции составила 8.09 ммоль, что соответствует расходу на восстановление до аммиака 2.116 г  $\text{Zn}$ .

## Примечания

<sup>1</sup> Концентрация около 95%.

<sup>2</sup> Температура бани была в диапазоне 86-99°C.

**Эксперимент 4. Химически восстановленный цинк-медь (выход 51% по цинку)****Синтез.**

Для получения пористого цинка использовался стаканчик от батареек "GP" массой 18.19 г. Для растворения использовалось 79.01 г 36%-й серной кислоты (электролита для аккумуляторов). Для восстановления использовалось 9.61 г алюминиевой фольги в рамках стандартной методики (Эксперимент 1 главы 3.2.2). Выход пористого цинка составил 11.54 г Zn (63.5%).

Полученный пористый цинк сразу после последней промывки, в сыром виде помещался в круглодонную колбу объемом 270 мл. Добавлялось 60 мл воды. При взбалтывании добавлялся раствор 0.51 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5.3\text{H}_2\text{O}$  <sup>1</sup> в 10 мл воды. Через 1 минуту добавлялось 21.00 г  $\text{KNO}_3$  и 10 мл воды<sup>2</sup>. Смесь взбалтывалась и помещалась для нагрева в водяную баню<sup>3</sup> на время 6 ч. Производилось периодическое (примерно раз в полчаса) перемешивание и взбалтывание<sup>4</sup>. Полученная смесь фильтровалась на воронке Бюхнера через бумажный фильтр. Осадок промывался в несколько порций водой (в сумме 100 мл). Осадок сушился 1 час при 110-140°C. Масса высушенного осадка 15.02 г.

Титрование фильтрата показало содержание нитрита калия 7.668 г (выход 51.0% по цинку), что соответствует расходу на восстановление до нитрита 5.891 г Zn. Содержание гидроксид-аниона составило 16.88 ммоль, что соответствует расходу на восстановление до аммиака 4.415 г Zn.

## Примечания

<sup>1</sup> Используемый медный купорос проверялся на содержание воды. Для этого 10.75 г исходного медного купороса нагревалось в течение 1 часа при температуре 250-300°C [20]. Масса безводного остатка составила 6.73 г. Это примерно соответствует исходному составу  $\text{CuSO}_4 \cdot 5.3\text{H}_2\text{O}$ .

<sup>2</sup> Перед добавлением селитры имеет смысл осадить цинк, перешедший в раствор. Это может несколько повысить выход. Для 0.51 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5.3\text{H}_2\text{O}$  потребуется около 0.17 г 96%-го NaOH. Добавлять щелочь следует после того, как весь медный купорос прореагирует, т.е. после добавления медного купороса и перед добавлением щелочи следует выдержать паузу около 2 минут.

<sup>3</sup> Температура бани была в диапазоне 85-95°C.

<sup>4</sup> Постоянное перемешивание может немного поднять выход.

**Аналитические исследования.****Анализ остатка на содержание непрореагировавшего цинка.**

К раствору 5.52 г медного купороса в 30 мл воды добавлялось 3.02 г полученного осадка. Смесь перемешивалась полчаса, добавлялось 10 мл 36%-й серной кислоты, после чего перемешивание продолжалось еще полчаса. После кратковременного нагрева до кипения смесь охлаждалась до комнатной температуры и фильтровалась. Осадок сушился при температуре 80-100°C. Масса 38 мг.

Таким образом, в пересчете на всю массу осадка получаем 189 мг. Вычитая массу меди, которая образовывала пару к цинку (127 мг), получаем остаток 62 мг меди, который соответствует 64 мг цинка.

#### *Анализ остатка на содержание окисей алюминия.*

К 10 мл 36%-й серной кислоты добавлялось 2.16 г полученного осадка. Смесь перемешивалась полчаса при комнатной температуре, нагревалась почти до кипения, выдерживалась при этой температуре около 5 минут, отстаивалась и фильтровалась от осадка. Фильтр промывался водой. К фильтрату, объединенному с промывочной фракцией, при перемешивании добавлялся раствор 11 г NaOH в небольшом количестве воды и следом 16.5 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$ <sup>1</sup>. Перемешивание продолжалось до растворения кристаллического осадка и еще 15 минут после. По мере растворения нашатыря смесь из мутной становилась полупрозрачной. После несильного нагрева и дополнительного перемешивания в течение 15 минут смесь фильтровалась, осадок сушился 1 час при температуре 100-110°C. Масса осадка составила 80 мг, что в пересчете на весь остаток соответствует 556 мг. Состав осадка, вероятно, соответствует бемиту –  $\text{AlO}(\text{OH})$  [19].

#### Примечания

<sup>1</sup> Необходимо использовать химически чистый препарат. Замена чистого нашатыря, например, удобрением "Аммиачная селитра" приводила к некорректному результату.

#### *Расчет исходной массы цинка*

Согласно уравнению начальной фазы реакции восстановления (см. уравнение в главе 3.1.4.1), 0.51 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5.3\text{H}_2\text{O}$  дает 0.127 г Cu и переводит в гидроокись 1.177 г Zn.

В сумме получаем:

начальная фаза:	1.177 г Zn переходит в 1.465 г ZnO
$\text{KNO}_3 \rightarrow \text{KNO}_2$ :	5.891 г Zn переходит в 7.333 г ZnO
$\text{KNO}_3 \rightarrow \text{KOH}$ :	4.415 г Zn переходит в 5.495 г ZnO
остаток:	0.064 г Zn + 0.127 г Cu + 0.556 г $\text{AlO}(\text{OH})$

Суммируя, получаем исходное количество цинка: 11.547 г (63.5%).

Теоретическое количество осадка: 15.04 г (~100%).

#### *Эксперимент 5. Получение электрохимического цинка*

Использовалось 10 батареек типоразмера "D". Общая масса стаканчиков составила 150 г.

Стаканчики резались следующим образом: делался разрез на стенке до дна, после чего вырезалось дно. Таким образом, получалась прямоугольная полоска цинка (бывшая стенка стаканчика) и круглое дно.

Размер полос около 100x55 мм<sup>2</sup>. Пластины и днища выпрямлялись по мере возможности.

Для изготовления анода делались отверстия гвоздем рядом с одним из узких краев прямоугольных пластин и рядом с краем круглых днищ. Пластины и днища нанизывались на железный гвоздь в чередующемся порядке. Гвоздь заворачивался вокруг получившегося пакета пластин и к нему крепился провод, подключаемый впоследствии к положительному полюсу источника питания.

Катод изготавливался из 7 графитовых стержней, вынутых из тех же батареек (размер стержня: 8 мм в диаметре и 57 мм длиной). Катод подключался к отрицательному полюсу источника питания.

Электролизер представлял собой широкую емкость диаметром 130 мм и высотой 55 мм.

Электроды разносились на максимально возможное расстояние, при этом цинковый анод по мере возможности полностью помещался под слой жидкости<sup>1</sup>.

В емкость наливалось 300 мл воды, после чего она помещалась в металлическую кастрюлю с водой комнатной температуры (использовалась для отвода тепла от электролизера). Добавлялось 30 мл 36% серной кислоты (электролит для аккумуляторов). Подавалось напряжение 12 вольт от компьютерного блока питания через амперметр постоянного тока рассчитанный на 20А.

По мере выкипания добавлялась вода, так чтобы суммарный объем электролита был порядка 400 мл. При падении тока ниже 8А добавлялся электролит для аккумулятора (всего было добавлено 130 мл).

Когда конструкция анода практически полностью развалилась, остаток цинковых пластин вытаскивался, промывался водой, сушился и взвешивался. Остаток весил около 9 г.

Собранный электролитический цинк измельчался в ножевой электрокофемолке. Получался серый порошок массой 89 г (выход 59%).

Электролит фильтровался, давая бесцветный фильтрат объемом около 360 мл и небольшое количество черного осадка на фильтре. Фильтрат упаривался, давая в остатке белое вещество (сульфат цинка), весившее после сушки 103 г.

### Примечания

<sup>1</sup> Когда цинковый анод частично находится над уровнем электролита, цинк на катоде выделяется в виде растущих кристаллических дендритов. Одновременное выделение на этих кристаллах водорода и относительная легкость цинка вела к тому, что дендриты быстро росли по поверхности вдоль линий напряженности электрического поля. Дендриты быстро «прорастали» до анода, вызывая фактически замыкание между электродами с сильным повышением потребляемого тока выше 20 А. После помещения цинкового анода полностью под слой электролита рост дендритов по поверхности жидкости замедлился и начался рост плотных кристаллов цинка практически по всей поверхности катода. Для того чтобы увеличить пространство между электродами, в качестве электролизера следует использовать широкую емкость.

### Эксперимент 6. Очистка нитрита после экспериментов с пористым цинком

Использовалось 1090 г объединенных фильтратов от 5 экспериментов.

Исходный ионный состав<sup>1</sup>:

Na<sup>+</sup> 104 ммоль

K<sup>+</sup> 1035 ммоль

**OH<sup>-</sup> 124 ммоль**

**NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 623 ммоль**

**NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 392 ммоль**

Раствор упаривался в эмалированной кастрюле до объема чуть менее половины исходного и помещался в колбу объемом 600 мл. Добавлялся раствор 8.14 г свежепрокаленного MgSO<sub>4</sub> (~10% избыток) в 60 мл воды. Смесь перемешивалась, нагревалась до кипения и охлаждалась до комнатной температуры. Осадок гидроокиси магния отфильтровывался на воронке Бюхнера и дважды промывался небольшим количеством воды. Фильтрат, объединенный с промывочными фракциями, упаривался до 200 мл, при этом выпадал осадок.

Смесь оставлялась на ночь и фильтровалась на крупнопористом фильтре Шотта. Осадок однократно промывался 20 мл холодной воды и сушился. Получилось белое кристаллическое вещество массой 13.76 г, содержание KNO<sub>2</sub> 0.390 г. Отбрасывалось.

Фильтрат, объединенный с промывочными фракциями, упаривался до 100 мл, охлаждался до комнатной температуры, отстаивался несколько часов. После фильтрации осадок промывался в 2 порции смесью 15 мл воды и 15 мл этанола и сушился, давая белое кристаллическое вещество массой 20.65 г, содержание KNO<sub>2</sub> 2.536 г. Отбрасывался.

Фильтрат, объединенный с промывочными фракциями, упаривался до объема 30 мл, давая вязкий желтый раствор. К нему добавлялось 30 мл этанола и 10 мл воды (для растворения вязкой массы). После перемешивания смесь отстаивалась 1.5 часа, фильтровалась. Осадок промывался двумя порциями по 20 мл этанола и сушился, давая желтоватое кристаллическое вещество массой 6.16 г, содержание KNO<sub>2</sub> 2.065 г. Отбрасывался.

Фильтрат, объединенный с промывочными фракциями, упаривался в стальном тигле до полного расплавления получившейся кристаллической массы (конфорка на максимуме). Расплавленная масса выливалась на металлический лист и после охлаждения измельчалась. Масса полученного вещества 54.58 г (содержание KNO<sub>2</sub> 45.55 г или 83.4%). Выход в результате обработки составил 86%.

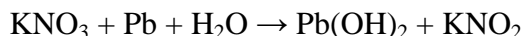
### Примечания

<sup>1</sup> В объединенном виде не измерялся. Рассчитывался на основании состава исходных частей. Фракции от первых экспериментов хранились в течение двух недель. Таким образом, к моменту обработки концентрация легкоокисляемого нитрита могла несколько снизиться.

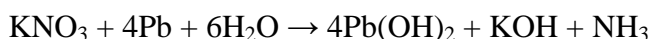
### 3.1.4.2 Свинец

Вместо цинка в качестве восстановителя нитрат-аниона в нитрит может использоваться губчатый свинец. Также как в случае с цинком, имеют место две реакции:

основная реакция:



побочная реакция:



В целом этот метод является менее трудоемким по сравнению с предыдущим методом, использующим пористый цинк.

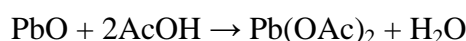
Губчатый свинец может быть получен количественно восстановлением ацетата двухвалентного свинца с помощью алюминиевой фольги (**Эксперимент 1**). Ацетат свинца, в свою очередь, проще всего получить растворением оксида свинца (II) в разбавленной уксусной кислоте (см. **Эксперимент 1 главы 3.11.7**). Оксид свинца (свинцовый глёт) не является широкодоступным в бытовом отношении реактивом. Принципиально его можно получить из свинца, например, окислив его селитрой, но это собственно и есть прямой способ получения нитрита – вряд ли есть смысл его усложнять. Также свинец можно непосредственно перевести в ацетат обменной реакцией с ацетатом меди (см. **главу 3.11.7**).

Кроме химически восстановленного свинца для восстановления селитры практически с такой же эффективностью можно использовать губчатый свинец от свинцовых аккумуляторов.

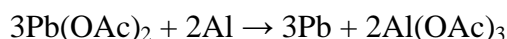
При работе с соединениями свинца нужно помнить об их ядовитости. Во всех работах требуется использовать защитные перчатки!

Итак, имеем следующий ряд реакций:

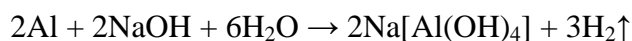
1) получаем ацетат свинца:



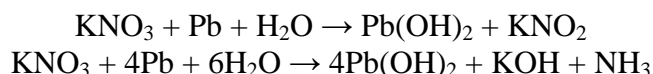
2) восстанавливаем свинец:



и избавляемся от избытка алюминия:



3) восстанавливаем селитру

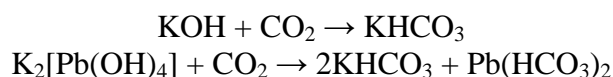


при этом часть образующегося гидроксида свинца переходит в раствор в виде тетрагидроксоплюмбата (II) калия:

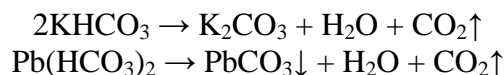


4) очищаем смесь:

– насыщаем углекислым газом:

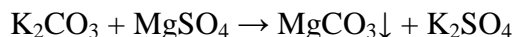


– нагреваем:



– удаляем карбонат-анион:

# ЧАСТЬ IV. ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ



и откристиллизовываем примеси нитрата и сульфата калия.

Восстановление ацетата свинца имеет свои особенности и производится следующим образом. К водному раствору ацетата свинца с концентрацией примерно 20-25% добавляется измельченная на небольшие кусочки алюминиевая фольга в двукратном относительно стехиометрии количестве. К полученной смеси добавляется небольшое (около 1 мл на 100 мл смеси) количество соляной кислоты. Немедленно после этого чего смесь нужно начать энергично перемешивать. Происходит саморазогрев до температуры порядка 80°C. Реакция длится около 5 минут. В результате образуются крупные серые комки свинца с включенными блестками нерастворившейся алюминиевой фольги. После дополнительного 15-минутного отстаивания жидкость декантируется, остаток свинца промывается водой, после чего добавляется избыток 5-10%-го раствора NaOH (NaOH берется в количестве примерно двух масс исходного алюминия). Смесь отстаивается 2 часа, при этом растворяется избыток алюминия. Жидкость снова декантируется, осадок промывается водой, добавляется разбавленная (примерно 3%-я) уксусная кислота для нейтрализации остатка щелочи. После недолгого отстаивания жидкость сливается и осадок тщательно промывается водой.

Для запуска реакции требуется добавление небольшого количества соляной кислоты. Это может быть концентрированная или разбавленная кислота с концентрацией, например, 10%. Чем ниже концентрация, тем более медленно проходит запуск реакции, но на выход концентрация не влияет. Соляную кислоту может заменить небольшое количество трехвалентного хлорного железа. Уксусная кислота в данном случае не работает. Также не работает 36%-я серная кислота, равно как и раствор в ней поваренной соли. Вероятно, из-за практически полного осаждения сульфат-аниона в виде сульфата свинца.

Полученный свинец быстро окисляется на воздухе, поэтому его необходимо использовать по возможности сразу после получения. В одном из экспериментов полученный свинец оставался во влажном виде на воздухе и через двое суток он практически полностью перешел в оксид свинца. В другом эксперименте свинец после получения был сразу высушен (1 час при 100°C) и оставлен на воздухе при комнатной температуре. На следующий день этот свинец использовался для восстановления селитры. Выход оказался в два раза ниже, чем при использовании свежеприготовленного свинца. Однако не исключено, что губчатый свинец можно хранить под слоем воды (возможно, слегка подкисленной уксусной кислотой).

Реакция восстановления селитры производится аналогично восстановлению пористым цинком. Результаты некоторых характерных экспериментов суммированы в Таблице 13.

Таблица 13

№	Pb, г	Пара к свинцу	KNO <sub>3</sub> , г	T, ч	KNO <sub>2</sub> , г	D <sub>Pb</sub> (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ), %	D <sub>Pb</sub> (OH <sup>-</sup> ), %	остаток Pb, %
1	17.18	–	7.99	3	4.030	57.1	42.9	0
2	17.19	–	5.99	3	3.586	50.8	49.2	0
3	17.18	0.25 г AgNO <sub>3</sub>	8.00	3	4.591	65.1	29.4	5.5
4	17.18	50 мг Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *	8.11	3	4.741	67.2	32.2	0.6
5	17.22	70 мг Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *	6.00	3	3.844	54.3	40.0	5.7
6	17.26	1.00 г CuSO <sub>4</sub> **	8.00	3	4.815	67.9	9.9	22.2
7	17.40	1.52 г CuSO <sub>4</sub> **	6.00	3	3.813	53.4	9.4	37.2

\*в виде Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>\*H<sub>2</sub>O

\*\*в виде CuSO<sub>4</sub>\*5H<sub>2</sub>O

Обозначения в Таблице 13:

**Pb, г** – исходное количество свинца

**KNO<sub>3</sub>, г** – исходное количество селитры

**T, ч** – время проведения реакции

**KNO<sub>2</sub>, г** – количество нитрита в продукте реакции

$D_{Pb}(NO_2^-)$ , % – выход нитрита по свинцу

$D_{Pb}(OH^-)$ , % – выход гидроксида по свинцу

**остаток Pb**, % – количество непрореагировавшего свинца в процентах от исходного

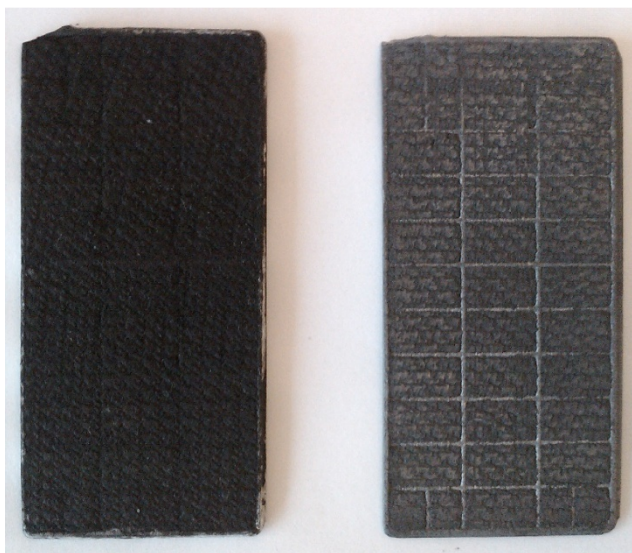
В результате анализа результатов можно сделать следующие выводы. При использовании стехиометрического количества свинца по отношению к селитре выход находится в пределах 60-70% (выходы считаются по отношению к исходному свинцу). Увеличение количества свинца приводит к падению выхода.

Добавление пары к свинцу в общем случае не принципиально повышает выход. При использовании свинца без пары, а также в паре с ртутью или серебром из-за протекания побочной реакции в приличном количестве образуется гидроксид калия. Однако при использовании пары свинец-медь протекание побочной реакции значительно ослабляется (эксперименты №6 и №7 в Таблице 13). Применяя пару свинец-медь (**Эксперимент 2**), из 8 г нитрата калия и 17 г губчатого свинца можно получить после обработки реакционной смеси углекислым газом, фильтрации и упаривания смесь 4.8 г нитрита калия, 2.1 г нитрата калия и 0.14 г карбоната калия. Столь невысокое содержание карбоната позволяет исключить стадию осаждения его сульфатом магния. Для очистки можно с помощью стандартной кристаллизации несколько уменьшить процентное содержание нитрата.

Ряд экспериментов был проведен с целью выяснить пригодность губчатого свинца из кислотных аккумуляторов для восстановления нитрата.

Для эксперимента использовался новый аккумулятор 6 вольт, 4.5 ампер-часа. До разборки аккумулятор дополнительно подзаряжался фактически до предела. Разборку необходимо производить в перчатках и в маске.

Аккумулятор состоял из трех банок. В каждой банке три отрицательные пластины и две положительные, пластины разделены тканевым сепаратором. Положительные пластины имели размер  $75 \times 39 \times 2.7$  мм<sup>3</sup>, отрицательные –  $74 \times 38 \times 1.5$  мм<sup>3</sup>.



**Рисунок 2.** Положительная пластина (слева) и отрицательная (справа).

Пластины промывались водой, отрицательные пластины помещались на хранение под слой воды.

Положительные пластины сушились. Масса высушенной положительной пластины в диапазоне 33.6-34.1 г. Положительные пластины содержат интересный реактив: диоксид свинца ( $PbO_2$ ).

Одна из отрицательных пластин исследовалась на состав.

Масса сырой пластины 21.72 г. После сушки при 110°C 1 час масса составила 20.34 г. Большая часть серой массы отламывалась от сеточного каркаса. Экстракция оксида свинца проводилась разбавленной уксусной кислотой. Жидкая фаза декантировалась с тяжелого осадка. С помощью фильтрации отделялся присутствовавший в виде взвеси в жидкой фазе легкий осадок черного цвета (графит и связующее). Тяжелый осадок (свинец), оставшийся в исходном стакане, промывался водой и сушился. Фильтрат разбавлялся серной кислотой, выпавший белый осадок сульфата свинца отфильтровывался и сушился. По его количеству определялась масса исходного оксида свинца.

Получившийся состав пластины:

каркас из свинцовой сетки:	7.56 г (37.3%)
губчатый свинец:	6.96 г (34.4%)
оксид свинца (II):	5.15 г (25.4%)
уголь и связующее:	0.58 г (2.9%)

Косвенные измерения показали, что количество губчатого свинца в пластинах может варьироваться в диапазоне 6-7 грамм. Учитывая эти данные можно оценить содержание губчатого свинца в аккумуляторе в целом. Это количество – порядка 60 грамм. В пересчете на три последовательно соединенные банки получаем 5.17 ампер-часа, что с небольшим запасом как раз и перекрывает заявленные 4.5 ампер-часа.

Данные по четырем проведенным экспериментам представлены в Таблице 14. При эквимольном количестве селитры и свинца (эксперимент №1 в Таблице 14) выход практически такой же, как и при использовании химически восстановленного свинца. Однако доля протекания побочной реакции меньше. Также остается некоторое количество непрореагировавшего свинца. При увеличении доли селитры растет выход по свинцу, становясь почти количественным при двукратном избытке селитры.

Таблица 14

№	k	D <sub>Pb</sub> (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ), %	D <sub>Pb</sub> (OH <sup>-</sup> ), %
1	0.99	65.1	14.0
2	1.17	75.4	9.0
3*	2.11	98.5	1.5
4	2.17	96.3	3.7

\*представлен в Эксперименте 3

Обозначения в Таблице 14:

**k** – молярное отношение исходного количества нитрат-аниона к губчатому свинцу

**D<sub>Pb</sub>(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), %** – выход нитрита по свинцу

**D<sub>Pb</sub>(OH<sup>-</sup>), %** – выход гидроксида по свинцу

Если использовать приемлемый 20%-й избыток селитры, то для получения 50 г нитрита (что в большинстве случаев достаточно для получения 5 г нитроэтана) с учетом потерь при очистке потребуется около 180 г губчатого свинца или 3 аккумулятора с напряжением 6 В и емкостью 4.5 ампер-часа. Соответственно, если использовать автомобильный аккумулятор на 12 вольт и 60 ампер-часов, то такой аккумулятор оценочно содержит около 1.5 кг губчатого свинца. Этого достаточно для получения порядка 400 г нитрита калия и далее около 40 мл нитроэтана.

Открытым остается вопрос о влиянии добавок к пластинам (сурьма, кальций и др.) в разных аккумуляторах на выход целевого продукта и на степень протекания побочной реакции восстановления до аммиака. Также остается вопрос о влиянии на свинец из аккумуляторов металлических пар.

### Эксперимент 1. Получения губчатого свинца из ацетата свинца (II)

В стакан на 150 мл помещается 30 г  $\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>1</sup> и добавляется вода (около 85 мл) до общего объема 100 мл. Для ускорения растворения требуется небольшой подогрев смеси при периодическом помешивании стеклянной палочкой. Образуется мутный раствор с белой взвесью (карбонат свинца, образующийся при хранении ацетата).

В стакан на 400 мл помещается 2.7 г алюминиевой фольги (использовалась фольга 9 мкм), порванной на мелкие кусочки. К фольге добавляется раствор ацетата свинца и далее 2 мл 10%  $\text{HCl}$  или 1 мл конц.  $\text{HCl}$ , при этом происходит выпадение белой взвеси (хлорид свинца). Сразу начинаем интенсивное перемешивание стеклянной палочкой. Смесь начинает несильно пузыриться. Температура смеси начинает расти до 70-80°C, при этом происходит несильное газовыделение, может образовываться немного пены. Смесь требуется периодически перемешивать. Поверхность фольги становится серой, фольга начинает комковаться. Реакция продолжается около 5 минут, после чего смесь отстаивается 15 минут. В результате реакции получаются крупные округлые кусочки свинца (большие серые комки) с блестящими нерастворившегося алюминия.

Жидкость сливается, осадок тщательная промывается водой, добавляется раствор 5.5 г  $\text{NaOH}$  в 70 мл воды. Происходит бурное взаимодействие. Смесь изредка перемешивается. Реакция продолжается около 5 минут. Далее смесь оставляется на отстаивание 2 часа (куски свинца должны быть полностью покрыты слоем жидкости). Жидкость сливается, осадок тщательная промывается водой, добавляется смесь 200 мл воды и 10 мл 70% уксусной кислоты. Смесь взбалтывается и отстаивается полминуты. Жидкая фаза декантируется, осадок тщательно промывается водой, после чего сразу используется для восстановления нитрата. Выход свинца количественный.

#### Примечания

<sup>1</sup> Получение ацетата свинца см. главу 3.11.7.

### Эксперимент 2. Получения нитрита калия из калиевой селитры и химически восстановленного губчатого свинца

Для проверки содержания свинца 60.15 г ацетата свинца восстанавливались в рамках **Эксперимента 1**. Осадок после сушки весил 34.46 г. Это позволяет оценить приблизительный состав исходного ацетата как  $\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

30.13 г  $\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  восстанавливались в рамках **Эксперимента 1**, используя 2.69 г алюминиевой фольги. Полученный губчатый свинец сразу после последней промывки – в сыром виде – помещался в круглодонную колбу объемом 100 мл. Добавлялось 40 мл воды. При взбалтывании добавлялся раствор 1.00 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5.3\text{H}_2\text{O}$ <sup>1</sup> в 5 мл воды. Смесь нагревалась при 60°C до полной потери голубого цвета, на что ушло около 20 минут. К смеси добавлялось 8.00 г  $\text{KNO}_3$  и 5 мл воды. На колбу устанавливался небольшой воздушный обратный холодильник, обжатый сверху неплотно фольгой. Смесь взбалтывалась и помещалась для нагрева в водяную баню<sup>2</sup> на время 3 ч.

Производилось периодическое (примерно раз в полчаса) перемешивание и взбалтывание. Полученная смесь фильтровалась на воронке Бюхнера через бумажный фильтр<sup>3</sup>. Осадок промывался в несколько порций водой (в сумме 100 мл) и сушился 1 час при 110-140°C. Масса 18.06 г.

Титрование фильтрата показало содержание нитрита калия 4.815 г (выход 67.9% по свинцу), что соответствует расходу на восстановление до нитрита 11.723 г Pb. Содержание гидроксид-аниона составила 2.07 ммоль, что соответствует расходу на восстановление до аммиака 1.715 г Pb (9.9%). Остаток непрореагировавшего свинца оценивается как 3.882 г (22.2%).

#### Примечания

<sup>1</sup> См. **примечание 1 к Эксперименту 4 главы 3.1.4.1.**

<sup>2</sup> Температура бани в диапазоне 85-95°C.

<sup>3</sup> Выделение продукта см. **в главе 3.1.4.2.** В целом аналогично методике, описанной для термического восстановления селитры свинцом (**глава 3.1.2**).

### **Эксперимент 3. Получения нитрита калия из калиевой селитры и губчатого свинца из кислотного аккумулятора**

Использовались две отрицательные пластины (см. **главу 3.1.4.2**) без сушки. Суммарная масса влажных пластин 43.12 г. Серая масса снималась с каркасной сетки и измельчалась руками по мере возможности. Сетка разрезалась на небольшие кусочки ножницами. Все это помещалось в круглодонную в колбу объемом 270 мл. Добавлялось 60 мл воды и 14.99 г KNO<sub>3</sub>. На колбу устанавливался небольшой воздушный обратный холодильник, обжатый сверху неплотно фольгой. Смесь помещалась для нагрева в водяную баню<sup>1</sup> на время 10 часов. Производилось периодическое (примерно раз в полчаса) перемешивание и взбалтывание. Полученная смесь фильтровалась на воронке Бюхнера через бумажный фильтр. Осадок промывался в несколько порций водой и сушился 1 час при 110-140°C. Масса 41.85 г.

Титрование показало наличие в фильтрате 5.886 г KNO<sub>2</sub> (что соответствует расходу 14.332 г Pb) и 0.256 ммоль OH<sup>-</sup> аниона (что соответствует расходу 0.212 г Pb). Общая масса исходного свинца получается 14.544 г. Таким образом, выход нитрита по свинцу получается 98.5%.

Для исследования осадок (41.85 г) экстрагировался разбавленной уксусной кислотой. Масса оставшегося тяжелого шлама (сетка) 15.41 г, масса легкого черного осадка на фильтре (графит и связующее) 1.152 г. Фильтрат после обработки серной кислотой дал 32.94 г PbSO<sub>4</sub>, что соответствует 24.24 г PbO в исходном осадке.

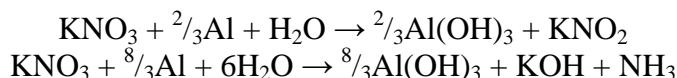
#### Примечания

<sup>1</sup> Температура бани в диапазоне 85-95°C.

### **3.1.4.3 Железо и алюминий**

Химически восстановленное железо не восстанавливает селитру в водном растворе. Это относится как к чистому железу, так и парам с ртутью, медью и серебром.

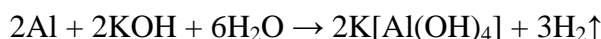
Напротив, алюминий хорошо восстанавливает селитру, но реакция идет в основном по нецелевому для нас пути. Реакции здесь аналогичные предыдущим восстановителям:



Часть гидроксида алюминия переходит в раствор в виде тетрагидроксоалюмината калия:



При использовании алюминия начинает заметно проявляться еще одна конкурирующая реакция – восстановление воды до водорода:



Результат части экспериментов представлен в Таблице 15. Чистый алюминий восстанавливает селитру практически полностью до аммиака и частично разлагает воду до водорода (эксперимент №1 в Таблице 15). Пары с серебром и медью блокируют восстановление до аммиака, но практически не увеличивают выход нитрита (эксперименты №3 и №4 в Таблице 15). Только с помощью амальгмированного алюминия удалось получить нитрит с относительно неплохим выходом 38% (эксперимент №2 в Таблице 15). Использование тройных комбинаций металлов, равно как и добавление щелочи в начале синтеза, приводило к низкому выходу нитрита (эксперименты №5-№7 в Таблице 15).

Таблица 15

№	Al, г	KNO <sub>3</sub> , г	Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>a</sup> , мг	AgNO <sub>3</sub> , мг	CuSO <sub>4</sub> <sup>a</sup> , г	T	D <sub>Al</sub> (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ), %	D <sub>Al</sub> (OH <sup>-</sup> ), %	D <sub>Al</sub> (H <sub>2</sub> ), %
1	3.02	20.01	–	–	–	2 ч	2.9%	87.2%	9.9%
2	3.02	20.05	102	–	–	15 мин	37.7%	59.2%	3.1%
3	3.00	20.01	–	306	–	5 ч 30 м	6.2%	0	11.6%
4	3.02	20.07	–	–	1.013	6 ч	5.9%	0	25.6%
5	3.00	20.00	89	306	–	2 ч 50 м	4.0%	79.7%	15.7%
6	3.01	20.00	97	–	1.00	30 мин	9.0%	58.1%	30.5%
7 <sup>b</sup>	3.00	20.02	–	296	–	50 мин	9.6%	79.4%	10.4%

<sup>a</sup> в виде солей Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (Mr 342.62) и CuSO<sub>4</sub>·5.3H<sub>2</sub>O (Mr 254.93)

<sup>b</sup> в реакционную среду добавлялся NaOH

Обозначения в Таблице 15:

D<sub>Al</sub>(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), % – выход нитрита по алюминию

D<sub>Al</sub>(OH<sup>-</sup>), % – выход гидроксида по алюминию

D<sub>Al</sub>(H<sub>2</sub>), % – выход водорода по алюминию

В реакциях использовалась бытовая алюминиевая фольга толщиной 9 мкм. Методика проведения реакции с амальгмированным алюминием отличается от аналогичных реакций с применением цинка или свинца. Реакция протекает бурно и требуется внешнее охлаждение. С чистым алюминием, алюминием в паре с серебром или медью или при использовании тройных комбинаций металлов реакция проводилась в стандартных условиях при нагреве на водяной бане.

Если использовать алюминий для восстановления нитрата в нитрит, то методика обработки реакционной смеси в общем аналогична работе со свинцом. Смесь нужно профильтровать, фильтрат нагреть до кипения для удаления аммиака, пропустить углекислый газ и снова нагреть для осаждения солей алюминия и перевода гидроксид-аниона в карбонат. Осадить карбонат сульфатом магния и далее с помощью кристаллизаций отделить основное количество сульфата и нитрата калия.

### **Эксперимент 1. Восстановление калиевой селитры амальгамированным алюминием**

3.02 г алюминиевой фольги (толщина 9 мкм) превращалось в гранулированную форму посредством кофемолки (см. главу 2 части II). Гранулы алюминиевой фольги помещались в стакан объемом 600 мл. Добавлялось 80 мл воды и 102 мг нитрата ртути. Смесь перемешивалась и отстаивалась 3 минуты. Добавлялось 20.05 г  $\text{KNO}_3$ . Смесь ставилась на перемешивание на магнитную мешалку. Вначале температура падала до  $13^\circ\text{C}$  (эндотермическое растворение селитры), затем постепенно возрастала. После достижения  $40^\circ\text{C}$  реакционный стакан помещался в баню с холодной водой. Стакан периодически взбалтывался. Температура смеси продолжала расти и достигла максимального значения  $90^\circ\text{C}$  через 9 минут после добавления нитрата. После снижения температуры смеси до  $80^\circ\text{C}$  баня убиралась, стакан возвращался на магнитную мешалку. Температура смеси через 14.5 минут после добавления нитрата была  $50^\circ\text{C}$ . Далее смесь отстаивалась около полминуты, фильтровалась, осадок промывался водой (в сумме 60 мл).

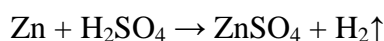
Титрование показало наличие в фильтрате 5.388 г  $\text{KNO}_2$  (что соответствует расходу 1.140 г Al или 37.7%) и 24.83 ммоль  $\text{OH}^-$  аниона (соответствует расходу 1.788 г Al или 59.2%).

## **3.2 Получение пористого цинка**

Пористый цинк в рамках данного практикума использовался в качестве восстановителя нитрата калия в нитрит (глава 3.1.4.1) в водном растворе. Также, учитывая высокую активность пористого цинка, его можно пробовать использовать как универсальную замену цинковой пыли.

### **3.2.1 Получение раствора сульфата цинка**

В бытовых условиях раствор сульфата цинка можно получить из цинковой фольги от стаканчиков угольно-цинковых элементов питания (батареек). Самый простой вариант – растворить цинк в разбавленной серной кислоте (электролите для автомобильных аккумуляторов):



При растворении можно столкнуться с одной сложностью. Вначале цинк растворяется хорошо, но через некоторое время реакция затихает и практически прекращается или переходит в вялотекущую форму. Это может быть связано с ингибиторами коррозии, которые вводят в цинк. В качестве ингибиторов могут использоваться, например, свинец, кадмий или ртуть [21]. Чтобы восстановить нормальное протекание реакции, поверхность цинка можно реактивировать с помощью, например, сульфата меди (медного купороса) – небольшая его добавка в реакционный раствор, как правило, восстанавливает затихшую реакцию растворения цинка.

### **Эксперимент 1. Раствор сульфата цинка из цинкового стаканчика от угольно-цинковой батарейки**

В эксперименте используется одна солевая угольно-цинковая батарейка типоразмера "D". Рассмотрим на примере батареек "Panasonic D-R20BE" (General Purpose, Zinc Carbon, 0% Hg added) и "GP Greencell" (Extra Heavy Duty 13G R20P Size D 1.5V, 0% mercury & no lead added).

### *Разборка батарейки.*

По очереди снимаем с помощью плоскогубцев внешний железный кожух, пластиковую защитную пленку и контакт-колпачок с графитового электрода. С помощью ватного тампона смоченного бензином "Калоша" стираем небольшое количество вазелина на графитовом электроде. Оборачиваем ватой верхний конец (чтобы не раскололся) и с помощью плоскогубцев вытаскиваем, проворачивая вокруг своей оси, графитовый электрод, тщательно очищаем его бензином.

Над полиэтиленовым пакетом (чтобы не сорить электролитической массой) снимаем отверткой верхнюю защитную шайбу из бумаги. В этот же пакет извлекаем с помощью отвертки по мере возможности как можно более полно электролитическую массу. Тщательно протираем внутренность стаканчика ватой, бумажной салфеткой или тряпкой смоченными бензином или моющими средствами. Остаток черного налета удаляем влажной наждачной бумагой с мелким зерном (например, Р600). Зачищаем (без ажиотажа) всю поверхность стаканчика наждачной бумагой. Вытираем насухо бумажной салфеткой.

Очистка стаканчика должна быть проведена сразу после извлечения электролитной массы, иначе ее остатки въедаются в цинк – оттирать их потом будет сложнее.

Рвем стаканчик с помощью двух плоскогубцев, отделяя боковую поверхность (у "Panasonic" цинковая фольга более хрупкая, чем у "GP"). Размер кусков значения не имеет – главное их распрямить, чтобы были относительно плоскими. Отделяем и измельчаем на несколько кусочков дно. Дно более толстое, чем боковые стенки, поэтому растворяется медленнее. Чтобы не тратить время на полное растворение дна, можно дождаться пока растворится боковая фольга, а остатки дна отбросить (предварительно их взвесив, чтобы знать массу растворившегося цинка).

### *Растворение цинка.*

Цинк взвешивается (масса стаканчика "Panasonic" примерно 14.3-15.2 г, "GP" – 17.2-18.6 г) и помещается в стакан на 400 мл. Добавляется электролит для автомобильных аккумуляторов (примерно 36%-я серная кислота). Электролит добавляется с 3-4% избытком. Для расчета требуемой массы электролита можно использовать следующую формулу:

$$M_{\text{Э}} = 4.3 M_{\text{Zn}}$$

где  $M_{\text{Э}}$  – масса электролита и  $M_{\text{Zn}}$  – масса цинка.

Добавляется вода до суммарного объема 120 мл (на 18 г исходного цинка). Стакан помещается на электрическую конфорку. Сверху должна быть оборудована тяга (при растворении образуется раздражающая дыхание взвесь мелких капелек серной кислоты). Конфорка включается на умеренный нагрев (регулятор нагрева включен на 1.5 деления из 6 возможных на конфорке мощностью 1.5кВт). Постепенно вода выкипает. Доливая воду, поддерживаем уровень жидкости в районе 120-150 мл. Не допускаем снижения уровня жидкости ниже 100 мл (иначе может выпасть осадок).

Иногда реакция с самого начала и до конца идет достаточно бурно, в результате чего цинк полностью растворяется в течение порядка 3 часов. Однако чаще всего через 30-40 минут от начала интенсивность газовыделения сильно снижается. На этом этапе к реакционной смеси добавляется раствор 0.5 г медного купороса примерно в 5-10 мл воды. Это приводит к резкому усилению газовыделения, причем иногда пена может дойти до краев стакана. Чтобы она не перебежала через край, требуется снять стакан с нагревателя и стараться сбить пену перемешиванием.

Далее реакция идет довольно стабильно, приводя, как правило, через примерно 2 часа от начала нагрева к полному растворению боковой стенки стаканчика и примерно еще через 1.5 часа к полному растворению всего цинка.

Если через 2-2.5 часа остается достаточно большое количество цинка можно добавить еще раствор 0.1 г медного купороса. Если за 3.5-5 часов весь цинк не растворился, можно оставить реакционную смесь при комнатной температуре на ночь.

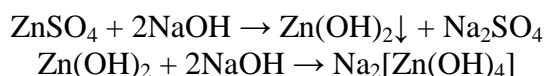
Как правило, этих мер вполне достаточно для полного растворения цинка. Если цинк все же остался, то после отфильтровывания и сушки остаток следует взвесить – при правильно проведенной реакции масса остатка не должна превышать 2% от исходной массы цинка.

Полученный раствор фильтруется через бумажный фильтр на воронке Бюхнера (в частности от выпавшей меди, если в качестве катализатора использовался медный купорос). Следует фильтровать горячий раствор (холодный раствор следует нагреть), иначе фильтрация довольно медленная из-за повышенной вязкости холодного раствора. Фильтр дополнительно следует промыть водой. Объединенный фильтрат и промывочные фракции доводятся до объема около 120 мл (как правило, упариванием избытка воды).

### 3.2.2 Восстановление цинка

Восстановление проводим в сильнощелочной среде алюминиевой фольгой. Максимально достигнутый выход при этом составил 70%. Ни в нейтральной, ни в слабокислой среде цинк практически не восстанавливался, в том числе и амальгамированным алюминием.

Первым делом переводим сульфат цинка в раствор цинката натрия:



или в сумме:



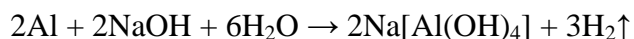
На практике образуется молочного цвета непрозрачный раствор, содержащий в виде суспензии некоторое количество нерастворившейся гидроокиси цинка. Для проведения реакции используем 10% избыток щелочи (50 г NaOH на 18 г исходного цинка). Увеличение концентрации щелочи приводит к усилению побочных реакций. Так если использовать 100 г NaOH на 18 г исходного цинка, выход пористого цинка снижается до 51%.

Восстановление проводим, добавляя небольшие порции алюминиевой фольги в виде мелких листочков. При этом следим, чтобы температура была в пределах 50-60°C.

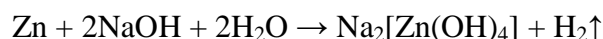
Кроме восстановления цинката:



проходит конкурирующая реакция разложения воды алюминием:



и побочная реакция – разложение воды выделившимся цинком:



Повышенная температура ведет к значительному увеличению доли протекания побочной реакции. Так при добавлении алюминия без контроля температуры выход составляет 49-56%. Если после проведения реакции дополнительно нагревать смесь полчаса при 80°C, выход снижается до 42-47%. По этой же причине – чтобы избежать локальных перегревов смеси – алюминий добавляется маленькими, хорошо разделяемыми на отдельные листочки порциями.

Понижение температуры реакции ниже указанного диапазона выход не улучшает, кроме того пониженная температура препятствует эффективному растворению образующегося алюмината. Как следствие, он загрязняет целевой продукт, приводя к резкому ухудшению его восстанавливающей способности. Так в случае проведения реакции при температуре до 40°C доля 3-валентного алюминия в полученном цинке в пересчете на  $\text{Al}(\text{OH})_3$  возрастает до 15%. При проведении реакции восстановления нитрата таким цинком около 2/3 цинка не израсходовалось (см. эксперимент №3 в Таблице 11).

Протекание конкурирующей реакции требует применения избытка алюминия. Двукратный избыток оказался оптимальным. Дальнейшее увеличение количества алюминия не приводит к принципиальному увеличению выхода, зато может увеличивать загрязнение цинка соединениями алюминия.

## **Эксперимент 1. Пористый цинк из раствора сульфата цинка**

### **Подготовка алюминия.**

Используем бытовую алюминиевую фольгу толщиной 9 микрон. На каждые 18 г исходного цинка (один стаканчик батареек "GP") используем 9.6 г фольги (2-кратный избыток).

При толщине ленты 0.009 мм и ширине рулона 29 см требуемая длина листа составляет 136 см.

Вначале лист рвется поперек длинной стороны на 4 равные части. Далее полученные листы складываются вместе и рвутся 2 раза меняя направление вдоль-поперек. Таким образом, образуется единая пачка из 16 листов. Эта пачка рвется на 32 равные части. Каждая из этих частей по отдельности делится еще на 8 частей (т.е. рвется 3 раза, меняя направление вдоль-поперек) с объединением листочков.

Таким образом, получаем 32 пачки каждая из 128 листочков, площадь одного листочка около 0.87 см<sup>2</sup>.

Снижение количества порций алюминия в общем случае приводит к падению выхода. Так при использовании 16 порций выход может снизиться до 57%.

### **Проведение восстановления.**

Для проведения восстановления требуются защитная маска на лицо, респиратор и резиновые перчатки.

Отдельно в стакане на 150 мл растворяется 50 г NaOH в 50 г воды (в перерасчете на 18 г исходного цинка). Раствор сульфата цинка объемом 120 мл (полученный в рамках *Эксперимента 1* главы 3.2.1) помещаем в стакан объемом 600 мл. Раствор должен быть охлажден до комнатной температуры, иначе раствор щелочи реагирует очень бурно, с разбрызгиванием! При перемешивании (стеклянная палочка) вливаем щелочь в раствор сульфата. Реакция экзотермическая – температура возрастает до 70-80°C. Перемешивание продолжается до получения однородной смеси молочного цвета и консистенции, это занимает около одной минуты.

Кастрюля объемом 5 л заполняется холодной водопроводной водой примерно до половины объема. В эту баню помещается стакан с реакционной смесью. Смесью перемешивается металлическим щупом электронного термометра, пока температура не снизится до 45°C. Стакан вынимается из бани. Начинаем добавлять порции алюминия – одна порция за раз при интенсивном перемешивании смеси термометром. При добавлении листочки алюминия не должны быть слипшимися, в обратном случае перед добавлением их следует расслоить между пальцами. Сильно слипшиеся листочки реагируют со смесью с заметным шипением – происходит локальный перегрев смеси, что может приводить к растворению уже выделившегося цинка.

Вначале температура растет медленно или даже падает, при этом добавление новой порции можно производить достаточно быстро – после хорошего распределения предыдущей в объеме реакционной смеси. Заметный рост температуры начинается примерно с 10-й порции. После достижения температуры 55°C смесь снова помещается в баню и добавление продолжается при поддержании температуры в диапазоне 50-60°C. Если температура падает ниже 50°C, баня убирается и возвращается после увеличения до 55°C. При увеличении температуры выше 55°C новые порции лучше не добавлять, а просто перемешивать смесь, пока температура не снизится до 55°C. После добавления последней порции смесь перемешивается до начала уверенного снижения температуры, извлекается из бани (если на этот момент стакан находится в бане) и еще недолго перемешивается, чтобы убедиться, что температура более не растет. Всего на добавление уходит 14-18 минут.

Смесь оставляется в стакане при комнатной температуре на 2.5 часа при тщательном перемешивании через каждые 15 минут (цинковый шлам всплывает наверх и требуется его хорошо распределить по объему смеси перемешиванием). При этом проходит растворение остатка непрореагировавшего алюминия.

Полученный серый цинковый шлам достаточно крупный, поэтому фильтровать его можно через воронку Бюхнера без фильтра (или через сито). Просачивающийся порошок цинка незначителен по объему и его можно отбросить. Шлам на фильтре промывается холодной водопроводной водой – в сумме около 1 литра.

Далее шлам помещается в тот же реакционный стакан, добавляется 150 мл воды и 10 мл пищевой уксусной эссенции (70% уксусная кислота), смесь тщательно перемешивается и оставляется на отстаивание в течение

15 минут при периодическом перемешивании. При этом полностью убирается щелочь, остатки которой могут осадить парный металл в виде гидроокиси, также активируется поверхность от следов гидроокисей цинка и алюминия (цинкатов, алюминатов).

Цинк отфильтровывается и промывается в несколько порций водой – в сумме около 600 мл.

Полученный шлам отжимается (без энтузиазма) по мере возможности на фильтре и сразу переносится в колбу для проведения реакции восстановления.

Полученный цинк не хранится.

Выход порядка 65-70% в пересчете на исходную цинковую фольгу.

Полученный таким образом цинк достаточно чистый, в качестве примеси может содержать 3-валентный алюминий (возможно в виде гидроксида алюминия или алюмината натрия) в количестве порядка 2-6% в пересчете на  $Al(OH)_3$ .

### 3.2.3 Получение кристаллического сульфата цинка

Для хранения сульфат цинка может быть выделен из раствора в кристаллическом виде. Вместо того чтобы несколько раз упаривать раствор с последующими кристаллизациями, в данной методике кристаллы высаживаются из насыщенного раствора этанолом, поэтому некоторое остаточное количество серной кислоты, содержащееся в растворе, не мешает выделению и практически не снижает выход.

Использовалась батарейка "GP Greencell" (см. главу 3.2.1). Стаканчик извлекался и очищался, как описано в Эксперименте 1 главы 3.2.1. Масса 18.27 г. Стаканчик разрывался на плоские куски фольги, помещался в стакан объемом 400 мл. Добавлялось 75.66 г 36%-й серной кислоты и воды до общего объема 100 мл. Смесь нагревалась под тягой. Через 25 минут интенсивность реакции заметно уменьшилась. На этом этапе добавлялся раствор 0.49 г медного купороса в 5 мл воды. Реакция проводилась в течение 4 часов. По мере выкипания добавлялась вода, поддерживая суммарный объем смеси на уровне 100-150 мл. Еще горячей смесь фильтровалась через бумажный фильтр на воронке Бюхнера. Масса нерастворившегося цинка составила 0.16 г.

Фильтрат упаривался до объема 50 мл (из-за выпадающего осадка в конце были сильные выбросы – требуется перемешивание), охлаждался до комнатной температуры. Добавлялось 50 мл этанола, смесь перемешивалась до окончания выпадения кристаллов и оставлялась на ночь. Кристаллическая масса отфильтровывалась на крупнопористом фильтре Шотта, промывалась этанолом (в 4 порции по 15 мл <sup>1</sup>) и сушилась при комнатной температуре около 8 часов. Получено 65.73 г белого кристаллического вещества. Исследование состава показало, что примерно он соответствует пентагидрату, т.е.  $ZnSO_4 \cdot 5H_2O$ . Таким образом, выход 94%.

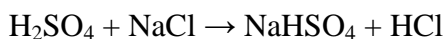
#### Примечания

<sup>1</sup> Фильтраты от первых промывок кислые по индикаторной бумаге, последний – слабокислый.

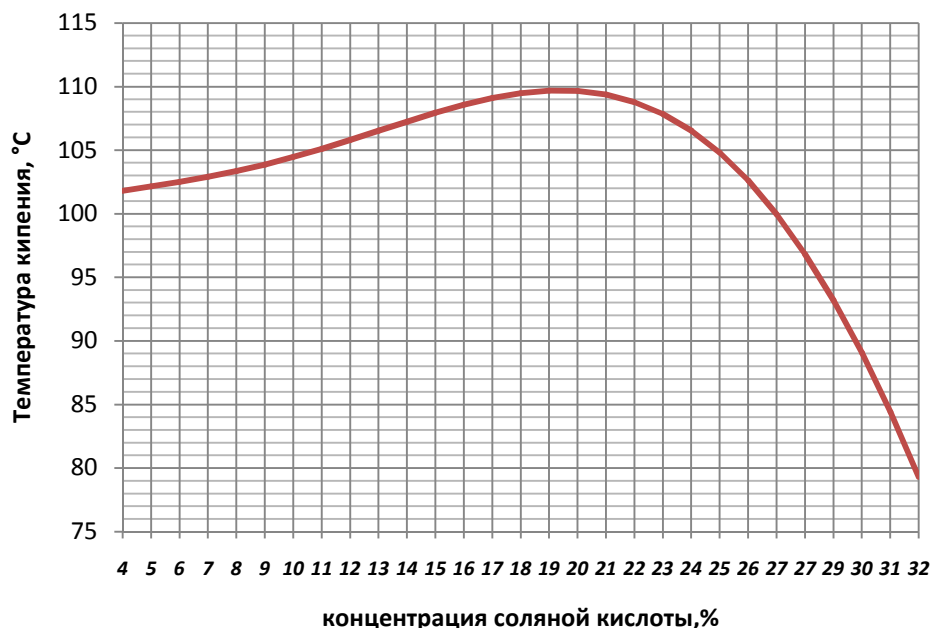
### 3.3 Кислоты

#### 3.3.1 Получение 22% соляной кислоты из электролита для автомобильных аккумуляторов

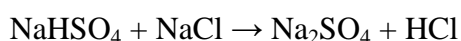
Получается при перегонке электролита с поваренной солью. Основная реакция:



Зависимость температуры кипения соляной кислоты от концентрации при нормальных условиях представлена на следующей диаграмме (интерполяция данных [22, стр.281]):



В эксперименте используется двукратный избыток поваренной соли. Это позволяет получить выход несколько больший ожидаемого из-за частичного протекания дополнительной реакции:



Полное использование данной реакции в рамках представленного примера, на мой взгляд, представляется нецелесообразным. Однако последняя реакция подходит для наработки небольших количеств концентрированной соляной кислоты, что будет продемонстрировано в следующей главе.

**В круглодонную колбу объемом 250 мл помещалось 50.06 г NaCl (поваренная соль марки "экстра") и 126.65 г (100 мл) электролита для автомобильных аккумуляторов (36%-й серной кислоты). Колба помещалась в силиконовую баню. Добавлялись кипятивники. Собирался аппарат для отгонки с градусником в насадке. Включался нагрев. Отгон начинался при температуре паров 107.5°C. Сбор основной фракции начинался при достижении температуры паров 108°C. Предгон, отгонявшийся в диапазоне 107.5-108°C массой около 10 г, отбрасывался. Большая часть основной фракции перегонялась при температуре около 108.5°C. В исходной колбе присутствует жидкая фаза желтого цвета и нерастворившаяся твердый белый осадок. Отгон продолжается практически досуха. Температура паров в конце перегонки 109°C, температура бани 232°C. В исходной колбе остается бело-желтая масса. Получен-**

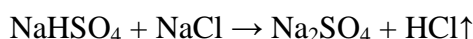
**ный дистилят бесцветный, масса 89.59 г. Титрование показало концентрацию 22.4%.**

### **3.3.2 Получение концентрированной соляной кислоты**

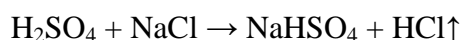
Концентрированная соляная кислота в рамках данного практикума используется для получения кристаллических солей целевых фенетиламинов осаждением из ацетонового раствора.

Получать концентрированную кислоту можно, пропуская газообразный хлороводород над поверхностью воды или лучше над полученной по предыдущей методике 22%-й соляной кислоты.

В рамках данного практикума хлороводород можно получать, нагревая смесь гидросульфата натрия с поваренной солью:



или взаимодействием поваренной соли с 80%-й серной кислотой, получение которой описано в *главе 3.3.3*:



#### **Эксперимент 1. Концентрированная соляная кислота из гидросульфата натрия и поваренной соли**

21.42 г  $\text{NaHSO}_4$ <sup>1</sup> и 21.12 г  $\text{NaCl}$  тщательно истирались в ступке (по отдельности), тщательно смешивались и помещались в круглодонную колбу объемом 100 мл. Колба закрывалась насадкой с газоотводной трубкой. Второй конец трубки помещался в колбочку Эрленмейера объемом 20 мл, в которую было помещено 4.80 г воды. Газоотводная трубка размещалась так, чтобы не доходить примерно 3 мм до поверхности воды. Приемная колба помещалась в баню с холодной водой. Исходная колба нагревалась на силиконовой бане. По достижении температуры бани 193°C стало заметно выделение газа (по турбулентному движению воды под газоотводной трубкой). Начиная с температуры 196°C, стало заметно подплавление смеси по краям колбы. По большей части нагрев проходил при 225°C. Смесь постепенно, начиная с краев и заканчивая серединой, превращалась в пористую массу. Приблизительно через 18 минут от начала нагрева на поверхности шлифа приемной колбы начинала краснеть влажная индикаторная бумага (т.е. раствор хлороводорода становится близок к насыщению). Еще через 16 минут – масса полностью становится пористой. Прирост массы приемной колбы на этом этапе 2.39 г. Дополнительно смесь нагревалась еще 10 минут, после чего реакция заканчивалась. Прирост массы приемной колбы составил 2.55 г. Таким образом, было получено 7.35 г соляной кислоты. Титрование показало концентрацию 33.6%. Выход по  $\text{NaHSO}_4$  составил 39%. Титрование остатка  $\text{NaHSO}_4$  в исходной колбе показало, что израсходовалось 8.77 г  $\text{NaHSO}_4$ , что соответствует 2.66 г  $\text{HCl}$ . Таким образом, потери газообразного хлороводорода при проведении реакции составили порядка 7%.

#### **Примечания**

<sup>1</sup> Использовался препарат с чистотой 98.2%, полученный в *Эксперименте 1 главы 2.2.1*.

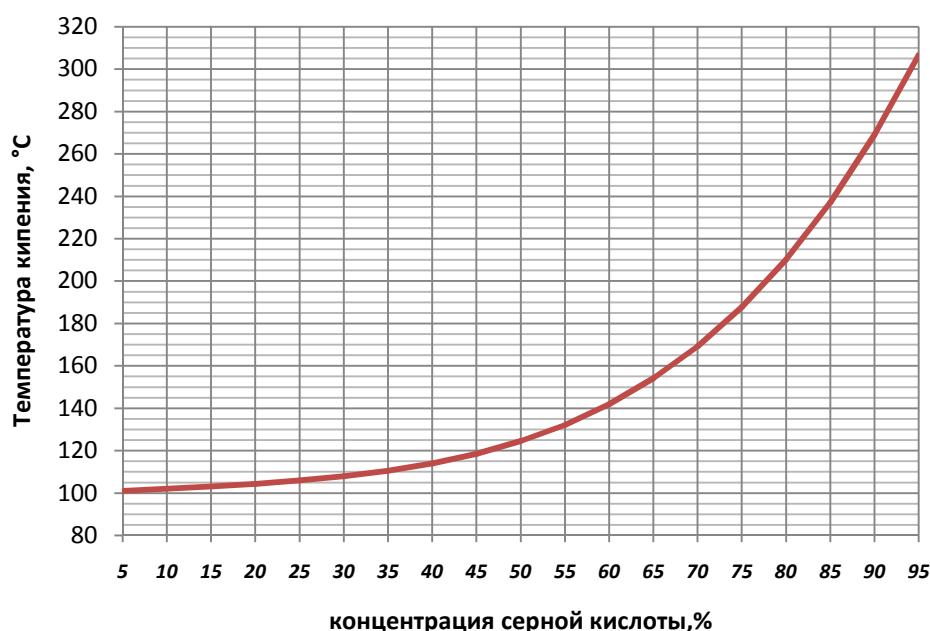
### **Эксперимент 2. Концентрированная соляная кислота из 80%-й серной кислоты и поваренной соли**

В круглодонную колбу объемом 100 мл помещалось 20.01 г NaCl (поваренная соль марки "экстра") и 20.0 г 80%-й серной кислоты полученной в рамках эксперимента главы 3.3.3. Колба закрывалась насадкой с газоотводной трубкой. Второй конец трубки помещался в колбочку Эрленмейера объемом 20 мл, в которую было помещено 5.34 г воды. Газоотводная трубка размещалась так, чтобы не доходить примерно 3 мм до поверхности воды. Приемная колба помещалась в баню с холодной водой. Исходная колба нагревалась на силиконовой бане. Заметное выделение газа началось при температуре бани 123°C. Температура бани постепенно повышалась, выделение газа уменьшалось. Через 10 минут при температуре 156°C произошло усиление кипения, из верха приемной колбы начал выходить белый пар (турбулентность еще видна), в это же время в исходной колбе появилась пена. На некоторое время баня была убрана из-за высокой пены. Еще через 4 минуты температура повысилась до 173°C и начался отгон жидкости. На этом этапе баня убиралась и реакция завершалась. Прирост массы приемной колбы составил 2.97 г. Титрование показало, что полученная соляная кислота имела концентрацию 35.3%. Выход по серной кислоте составил 48%.

#### **3.3.3 Получение 80%-й серной кислоты**

Получается концентрированием разбавленной серной кислоты – электролита для автомобильных аккумуляторов. В процессе упаривания вплоть до концентрации 80% испаряется в основном вода: серная кислота практически не перегоняется. Сигналом того, что концентрация достигла 80%, является начало образования пара над поверхностью отгоняемой жидкости. В бытовых условиях перегонку имеет смысл проводить только до этого момента. Далее перегонка усложняется как в техническом плане, так и в плане техники безопасности. Проводить дальнейшую концентрацию крайне не рекомендуется.

Зависимость температуры кипения растворов серной кислоты от концентрации при нормальных условиях представлена на следующей диаграмме (интерполяция данных [22, стр.280]):



### **Техника безопасности**

Для перегонки следует использовать толстостенную колбу из термически прочного стекла. В непосредственной близости от места проведения эксперимента должна быть большая емкость с холодной водой и килограмм – два пищевой соды. Рядом должен быть источник воды под давлением (водопровод) и достаточное количество хозяйственного мыла. Все это для нейтрализации кислоты в случае разрушения прибора для перегонки или просто попадания кислоты на одежду или открытые части тела, которых к слову в данном случае быть не должно. Маска (именно маска, а не очки) должна закрывать все лицо и голову сверху. Обязательны перчатки достаточно длинные чтобы хорошо закрывать запястье и часть предплечья. Одежда плотная, должна закрывать все тело. Концентрированная кислота очень опасна и в холодном виде, не говоря уже о температуре 200°C. Баня на силиконовом масле предназначена для мягкого и равномерного прогрева исходной колбы в целях уменьшения вероятности ее разрушения в процессе перегонки. Однако следует помнить, что в случае попадания кислоты в масло образующаяся смесь может оказаться значительно опаснее чистой кислоты, поскольку очень сложно смывается водой. Изначально должны быть продуманы вероятные сценарии развития события в критических случаях, например, лопается колба с серной кислотой в конце перегонки и в стороны начинают лететь брызги раскаленного масла и раскаленной серной кислоты.

В толстостенную круглодонную колбу объемом 500 мл помещалось 400 г электролита для автомобильных аккумуляторов (36%-я серная кислота). Собиралась установка для перегонки. Внутри колбы размещался измерительный щуп электронного термометра, помещенный в стеклянную оболочку. Нагрев производился на бане с силиконовым маслом. Нормальное кипение кислоты началось при температуре 109.5°C (температура бани 180°C). Когда внутренняя температура выросла до 203.5°C (через 1 час 33 минуты от начала кипения, соответствующая температура бани 253°C) над поверхностью кислоты началось парообразование. Через 8 минут масло в бане начало дымиться (температура кислоты 210.5°C, температура бани 256°C). Еще через 3 минуты – после достижения кислотой температуры 212.2°C – перегонка прекращалась.

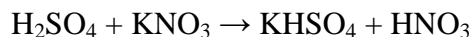
В исходной колбе – желтоватая жидкость, которая стала практически бесцветной после охлаждения, масса 180 г. Титрование полученной кислоты показало концентрацию 80.2%.

Дистиллят имел массу 213 г и pH ~ 2.

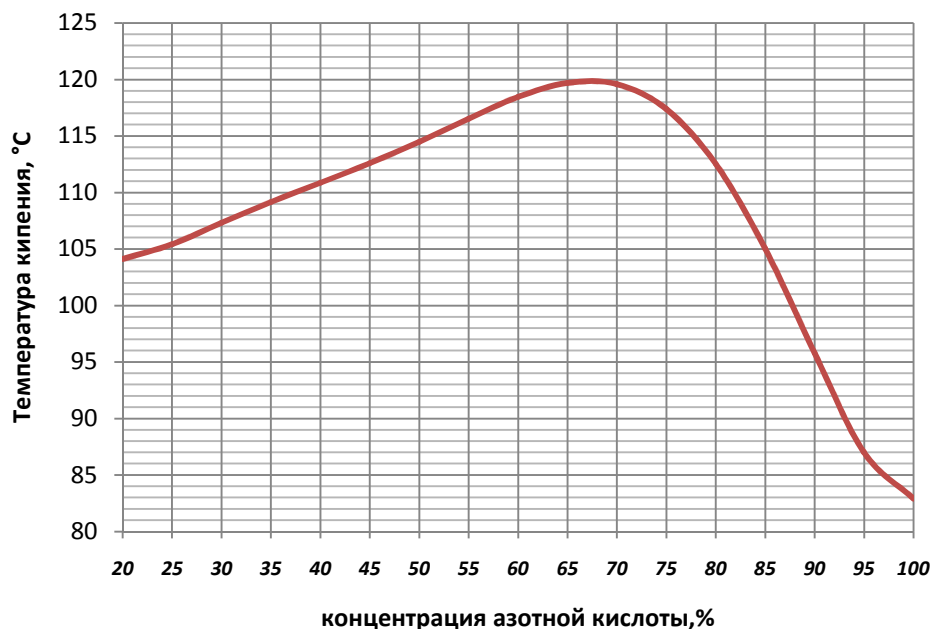
### **3.3.4 Получение 50%-й азотной кислоты**

В рамках данного практикума азотная кислота используется для изготовления нитрата ртути, который может быть использован для амальгамирования алюминиевой фольги. Также кислоту такой концентрации можно использовать для приготовления нитратов других тяжелых металлов, например, серебра (нитрат серебра используется для приготовления пары цинк-серебро при восстановлении калиевой селитры в нитрит калия) или свинца (реагент для количественного осаждения сульфат-аниона, например, при титровании этилсульфата натрия).

Для получения азотной кислоты заявленной концентрации я проводил перегонку смеси разбавленной серной кислоты и калиевой селитры.



Зависимость температуры кипения растворов азотной кислоты от концентрации при нормальных условиях представлена на следующей диаграмме (интерполяция данных [22, стр.281]):



В круглодонную колбу объемом 100 мл помещалось 51.29 г электролита для автомобильных аккумуляторов (36%-я серная кислота) и 20.7 г калиевой селитры ( $\text{KNO}_3$ ). Собиралась установка для перегонки с термометром в насадке для контроля температуры паров. Нагрев производился на бане с силиконовым маслом. Температура бани была на уровне 200-213°C. Отгон начинался при температуре паров 102°C. В диапазоне 102-110°C было собрано 14 мл дистиллята. Этот предгон отбрасывался. Далее было собрано 4 фракции с характеристиками, представленными в Таблице 16.

Таблица 16

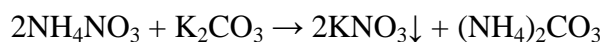
№ фракции	Температура паров, °C	масса фракции, г	концентрация азотной кислоты, %
1	110-113.5	7.93	9.5
2	113.5-117	6.97	18.3
3	117-120.5	6.28	33.9
4	120.5-124	12.61	48.0

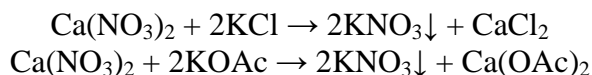
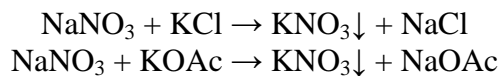
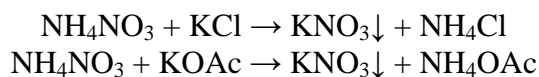
Для получения нитрата ртути использовалась фракция №4.

## 3.4 Нитраты щелочных металлов

### 3.4.1 Получение калиевой селитры осаждением из раствора

Учитывая невысокую растворимость нитрата калия в холодной воде, его выделить в результате обменных реакций с любым типом селитренных удобрений:





В качестве источника калий-катиона используются хорошо растворимые доступные соли калия: карбонат, хлорид и ацетат. Смесь карбоната калия с натриевой селитрой дает карбонат натрия, имеющий сравнимую с нитратом растворимость, поэтому для данной методики не годится. Реакция нитрата кальция с карбонатом калия рассматривается дальше.

### *Эксперимент 1. Нитрат калия из аммиачной селитры и поташа*

**200 г нитрата аммония растворяется в 120 г воды при нагреве. Если раствор получается грязным, его фильтруют. Отдельно готовится раствор 173 г  $\text{K}_2\text{CO}_3$  <sup>1</sup> в 160 г воды. Если полученный раствор мутный, лучше пренебречь его фильтрованием (фильтруется тяжело). Полученные растворы сливаются и некоторое время перемешиваются, после чего оставляются при 0-5°C на ночь. Выпавшее кристаллическое вещество отфильтровывается и сушится<sup>2</sup> до застывания в твердые куски при нагреве на плите в эмалированной кастрюле при перемешивании (чтобы не пристал к стенкам и дну). При этом требуется хорошая вытяжка, т.к. выделяется аммиак. Полученное вещество измельчается и сушится тонким слоем в духовке 1 час при 100°C. Масса 182 г (72%).**

**Анализ показал небольшую остаточную примесь ионов карбоната и аммония.**

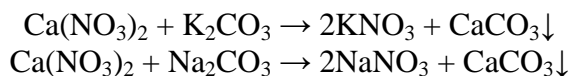
#### Примечания

<sup>1</sup> Карбонат необходимо тщательно просушить в течение 1 часа при 200-300°C для устранения возможной примеси гидрокарбоната.

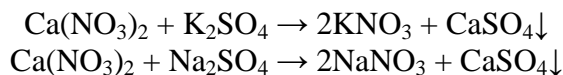
<sup>2</sup> Нагрев выше 100°C нужен для разложения остатков карбоната аммония. Вместо этого можно перекристаллизовать сырой осадок. При этом выход дополнительно снизится.

### *3.4.2 Нитраты щелочных металлов обменной реакцией кальциевой селитры с карбонатами и сульфатами*

В результате этой реакции получается практически чистый целевой продукт. Если в качестве исходных веществ применяются карбонаты, то побочным продуктом является весьма полезный реактив – карбонат кальция (мел):



Этот метод удобен, если из солей калия доступен только сульфат:



Карбонат натрия (стиральную соду) для реакции можно получить нагревом пищевой соды:



### *Эксперимент 1. Нитрат натрия из кальциевой селитры и пищевой соды*

500 г  $\text{NaHCO}_3$  выдерживалось на противне в духовке при периодическом перемешивании при  $250^\circ\text{C}$  в течение 1.5 часа. Остаток 316 г (количественный выход).

500 г кальциевой селитры (в виде белых пластинок) сушилось 1 час при  $100^\circ\text{C}$ . Селитра по большей части расплавилась, после охлаждения прилипла к противню<sup>1</sup>. Отделялась по мере возможности. Масса 487 г. Растворялась в 500 мл воды при нагреве. 250 г полученной соды растворялось в 1.5 л воды. В этот раствор вливался при перемешивании раствор селитры. Выпадал осадок – вначале студенистообразный, затем переходящий в легкоперемешиваемую суспензию. Смесь тщательно перемешивалась и оставлялась на отстаивание. К полученной смеси малыми порциями с последующим отстаиванием добавлялся раствор соды до тех пор, пока новая порция не вызвала образования мела<sup>2</sup>. Всего было добавлено 11 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Жидкость декантировалась с осадка и фильтровалась без отжима через бумажное полотенце. Фильтрат упаривался, остаток, пока не затвердел, перемешивался ложкой, чтобы не прилип к дну. Полученное вещество сушилось 1 час при  $150^\circ\text{C}$ , масса 357 г. Осадок отдельно промывался водой (около 1.5 литра) с последующей декантацией. После фильтрации и упаривания дополнительно получено 56.25 г вещества темно-серого цвета. В сумме 413.3 г (98.7% в пересчете на  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

Осадок – мел, сушился дополнительно 30 минут при  $100^\circ\text{C}$ . Масса 235 г.

#### Примечания

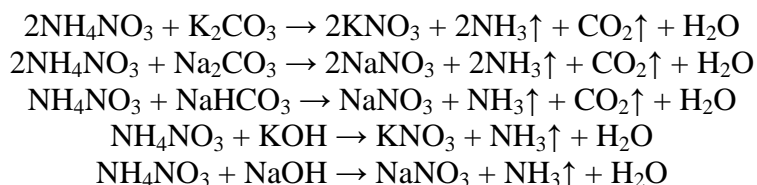
<sup>1</sup> Сушка предназначалась для получения безводного нитрата кальция, чтобы соблюсти точную стехиометрию проведения реакции, однако процесс оказался слишком трудоемким. При повторении методики эту фазу следует пропустить.

<sup>2</sup> Раствор следует вначале проверить на то, какие ионы присутствуют в избытке: кальция или карбоната. И таким образом уже решить что использовать для нейтрализации: раствор соды или раствор кальциевой селитры.

### *3.4.3 Нитраты щелочных металлов из аммиачной селитры*

Наиболее простой метод получения нитратов с количественным выходом и минимальной обработкой реакционной смеси. Недостаток – выделение большого количества аммиака. Так что реакцию следует проводить на открытом воздухе или под очень хорошей тягой: аммиаком можно весьма тяжело отравиться.

Здесь можно использовать гидроксиды, карбонаты и гидрокарбонаты. Гидрокарбонат калия гигроскопичен, поэтому для выполнения строгой стехиометрии его следует перевести в карбонат нагреванием в течение 1 часа при  $200\text{--}300^\circ\text{C}$ . Карбонаты калия и натрия также необходимо предварительно прогреть для того, чтобы убрать примеси гидрокарбонатов и кристаллизационную воду. Гидрокарбонат натрия (пищевую соду) можно использовать как есть. Переводить на эту реакцию щелочь не самая лучшая идея, к тому же щелочь предварительно желательно протитровать, чтобы соблюсти стехиометрию.



### *Эксперимент 1. Нитрат натрия из аммиачной селитры и пищевой соды*

В стальной кастрюле упаривалась смесь 500 г  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 525 г  $\text{NaHCO}_3$  и 500 мл воды<sup>1</sup>. Упаривание велось, пока остаток не прекратил “шипеть” от выделяющейся воды и пока не появился расплав<sup>2</sup>. Кастрюля охлаждалась холодной водой. Селитра скалывалась. До конца соскоблить довольно сложно (остались небольшие участки, прилипшие ко дну)<sup>3</sup>. Масса полученного вещества (которое удалось отделить от кастрюли) 478 г.

#### Примечания

<sup>1</sup> Осторожно! Реакцию проводить под тягой на открытом воздухе. Выделяется аммиак! При проведении реакции на открытом воздухе рядом не должно быть растений.

<sup>2</sup> Осторожно! При скалывании кусков твердой селитры в расплав, селитра разбрызгивалась (ожоги!).

<sup>3</sup> При использовании эмалированной кастрюли при попытке отделить продукт можно сколоть эмаль. Если критично, остаток лучше растворить в воде и выпарить отдельно.

### *Эксперимент 2. Нитрат калия из аммиачной селитры и поташа*

Смешивалось 170 г  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и 199 г  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Добавлялось 200 мл воды (начиналось выделение аммиака) и полученная смесь упаривалась до начала кристаллизации. Добавлялось 200 мл воды. Смесь нагревалась до кипения и фильтровалась через бумажный фильтр (забивается выпадающим  $\text{KNO}_3$ ). Фильтр промывался только что вскипевшей водой. Полученный желтоватый фильтрат упаривался досуха. Полученная белая масса измельчалась по мере возможности и досушивалась в духовке. Получилось 234 г (94%)  $\text{KNO}_3$ .

## 3.5 Нитраты двухвалентных металлов

### 3.5.1 Получение нитрата ртути (II)

Нитрат ртути можно получить растворением ртути в азотной кислоте:



Самый незамысловатый источник ртути – медицинский термометр или любой другой ртутный термометр. Кроме этого, существует много других источников ртути. Ртуть можно извлечь, например, из ртуть-содержащих элементов питания (например, ртутно-цинковых элементов), из УФ ламп сверхвысокого давления типа ДРШ или даже из осветительных электролюминесцентных ламп типа ДРЛ (ртути там немного, но нам много и не нужно).

В качестве азотной кислоты использовалась фракция №4, полученная в рамках эксперимента главы 3.3.4. Попытка растворить ртуть в смеси фракции №4 азотной кислоты с водой в пропорции 1:1 оказалась безуспешна: растворение шло слишком медленно. Однако в чистой фракции №4 (48%-я  $\text{HNO}_3$ ) растворение шло нормально. В качестве источника ртути использовался ртутный ме-

дицинский термометр. Из-за гигроскопичности продукт получается в виде густой жидкости. Выделять продукт в кристаллическом виде не целесообразно: для амальгамирования он вполне пригоден в полученном виде.

#### **Техника безопасности.**

**Ртуть и ее соли очень ядовиты. Перед работой следует изучить методы демеркуризации. Разлитую ртуть следует собрать, а мелкие оставшиеся капли удалить с помощью протравленной медной проволоки или засыпать серой или удалить каким-либо другим доступным методом. Работать только в перчатках.**

Головка медицинского градусника осторожно раздавливалась кусачками над стаканом объемом 25 мл. Осколки стекла выбирались пинцетом. Измерение массы собранной ртути показало величину 0.809 г. Добавлялось 3.26 г фракции №4 (Эксперимента главы 3.3.4) азотной кислоты. Смесь не сильно нагревалась на конфорке. Ртуть быстро растворялась с обильным выделением коричневых паров диоксида азота. Полученный раствор упаривался феном. Остаток – некристаллизующаяся вязкая жидкость.

#### **3.5.2 Выделение нитрата бария из бенгальских огней**

Нитрат бария использовался в аналитических целях для осаждения сульфат-аниона. Нитрат бария может быть переведен в другие соли бария, например в манганат (VI) или хлорид (через карбонат.)

Использовалась одна упаковка (10 штук) бенгальских огней. Серая масса счищалась с железной проволоки, получившееся количество 17.80 г. Масса без энтузиазма измельчалась и помещалась в 200 мл воды с температурой 60°C<sup>1</sup>. Смесь оставлялась при комнатной температуре на сутки при встряхивании время от времени.

Водный слой прозрачный. На поверхности небольшое количество тонкой пенки (алюминиевая пыль). Водный слой осторожно декантировался<sup>2</sup> и фильтровался через 2 слоя бумажной салфетки. Фильтрат практически прозрачный. Объем около 190 мл. Фильтрат упаривался примерно до 30 мл, охлаждался до температуры около 0°C. Смесь фильтровалась от выпавшего вещества. Осадок промывался на фильтре двумя маленькими порциями ледяной воды. После сушки было получено белое кристаллическое вещество массой 5.027 г.

Фильтрат и промывочные фракции упаривались до объема около 2 мл, давая желтую вязкую жидкость с запахом горелого сахара<sup>3</sup>. Смесь охлаждалась до 0°C. После фильтрации, промывки и сушки было получено грязновато-белое кристаллическое вещество с желтыми включениями массой 0.782 г.

Исходная смесь заливалась 190 мл только что вскипевшей воды. Смесь перемешивалась и оставлялась при комнатной температуре на сутки. Водный декантировался, фильтровался и упаривался досуха, давая дополнительно 0.780 мг грязно-желтоватого вещества.

Таким образом, в трех кропах было получено 6.589 г вещества или 37% от общей массы<sup>4</sup>.

Для тестирования раствор 1.008 г полученного вещества в 30 мл воды смешивался с раствором 1.192 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в 5 мл воды. Смесь оставлялась на отстаивание. Жидкость декантировалась с осадка. Осадок еще дважды промывался водой порциями по 50 мл декантацией. pH водной фазы последней промывки около 7. Масса осадка (карбонат бария) после сушки составила 0.777 г (102%).

#### Примечания

<sup>1</sup> При сильном нагреве начинается реакция взаимодействия алюминия, присутствующего в массе, с раствором нитрата. Выделяется аммиак. Образуется очень плохо фильтруемая суспензия.

<sup>2</sup> Фильтрация смеси через бумажный фильтр может проходить с трудом.

<sup>3</sup> Запах, вероятно, дает начинающий разлагаться декстрин, использующийся в качестве связующего.

<sup>4</sup> Нерастворившийся остаток от исходной массы весил после сушки 7.38 г. Он обрабатывался водной щелочью для удаления алюминия – осталось 2.23 г. Это, вероятно, в основном порошок железа. При суспензировании его в растворе лимонной кислоты ощущался запах сероводорода.

### 3.5.3 Нитрат свинца

Нитрат свинца использовался в аналитических целях для осаждения сульфат-аниона. Он более удобен по сравнению с солями бария, поскольку получающийся осадок сульфата свинца легче отфильтровывается по сравнению с сульфатом бария.

9.23 г свинца<sup>1</sup> помещалось в 40 мл 40%-й азотной кислоты<sup>2</sup>. Смесь нагревалась до кипения. Свинец растворялся<sup>3</sup>, раствор упаривался до получения влажного осадка. Добавлялось 40 мл воды и смесь подогревалась до полного растворения белого осадка. Полученный прозрачный раствор декантировался с нерастворившихся кусочков свинца. Масса нерастворившегося свинца 409 мг. Раствор упаривался. Влажный осадок оставлялся сушиться на воздухе при комнатной температуре, после чего дополнительно сушился 1 час при 90°C <sup>4</sup>. Масса остатка 13.70 г. Концентрация в пересчете на безводный  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  около 89%.

#### Примечания

<sup>1</sup> Использовалось рыболовное грузило, измельченное кусачками на десяток мелких кусочков.

<sup>2</sup> Можно применять кислоту полученную по методике *главы 3.3.4*.

<sup>3</sup> Выделение оксидов азота, тяга!

<sup>4</sup> Нагревать сильнее 120°C не рекомендуется, чтобы не началось разложение продукта.

## 3.6 Хорошо растворимые соли калия

Описание получения ацетата калия: см. *главу 2.3.3*. Ацетат, хлорид и карбонат калия удобно использовать в обменных реакциях при получении, например, нитрата, хлората, бихромата и перманганата калия. Хлорид калия можно использовать для одностадийного получения хлората калия электролизом (*глава 3.8.1.3*). Иодид калия используется в йодометрических аналитических исследованиях (*глава 4.3*).

### 3.6.1 Карбонат калия из ацетата калия

Карбонат калия с высоким выходом получается при прокаливании ацетата калия. В общем виде реакцию можно записать так [23]:



В реальности наряду с ацетоном получается куча разнообразной органики вплоть до угля.

Тигель<sup>1</sup> с 13.58 г ацетата калия нагревался на максимуме электроплиты мощностью 1.5 кВт. Исходное вещество плавилось. По мере повышения температуры усиливалось появление пузырьков газа. При температуре расплава 430°C<sup>2</sup> выделение газа заметно усиливалось. При температуре 500°C<sup>3</sup> выделение газа перешло в активную фазу<sup>4</sup>. Начиналось пенообразование, смесь перемешивалась шпателем. Сильный запах выделяющихся газов (тяга!). За 5 минут выделение газа почти заканчивалось, получалось черное полутвердое вещество, которое по мере возможности прижималось шпателем ко дну. Частично продолжалось выделение газа. Нагрев велся еще 5 минут, получалось практически твердое вещество, газовыделение почти не наблюдалось. В конце нагрева температура 570°C (поверхность плиты 700°C).

Тигель охлаждался, реакционная масса экстрагировалась 50 мл воды. Экстракт фильтровался через бумажный фильтр. Фильтрат светло-коричневый. Фильтр промывался водой. Фильтраты объединялись. Полученный раствор упаривался досуха. Остаток сушился 1 час при 250°C, выход 8.96 г (92.9%) серого вещества.

Титрование показало, что это карбонат калия чистотой 99%.

Чистота этого продукта достаточна для множества целей, однако для некоторых<sup>5</sup> требуется бесцветный продукт.

Для обесцвечивания 7.63 г продукта растворялось в 40 мл воды. Раствор фильтровался от частичек угля. Получался фильтрат желтого цвета. Попытка обесцветить фильтрат кипячением с 1.25 г аптечного активированного угля оказалась безуспешной. Смесь фильтровалась, фильтрат упаривался досуха. Остаток кальцинировался<sup>6</sup>. Для этого он помещался непосредственно на поверхность электроплиты тонким слоем и выдерживался в течение 10 минут при температуре поверхности плиты 700°C<sup>7,8</sup>. Остаток 5.94 г растворялся в воде, раствор фильтровался, фильтрат светло-желтый. После отстаивания в закрытой колбе в течение 12 часов раствор стал практически бесцветным. После упаривания досуха и сушки 1 час при 250°C получилось 5.31 г практически белого вещества<sup>9</sup>.

#### Примечания

<sup>1</sup> см. *примечание 1 к Эксперименту 5 главы 3.9.4.*

<sup>2</sup> Контроль осуществлялся дистанционным пирометром.

<sup>3</sup> Поверхность плиты при этом была 650°C.

<sup>4</sup> Практически совпадает с литературными данными [23], согласно которым разложение происходит при 400-460°C.

<sup>5</sup> Например, при получении иодида калия, используемого для титрования (см. *главу 4.3*).

<sup>6</sup> Т.е. выжигались остатки органики и угля.

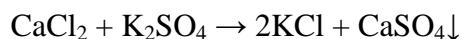
<sup>7</sup> Если есть возможность, разумно увеличить это время до 30 минут.

<sup>8</sup> Если выбирать другие методы нагрева для кальцинирования, температуру не следует увеличивать выше 750°C, иначе начинается распад карбоната калия [23]

<sup>9</sup> Полученный из этого препарата иодид калия был достаточно чистым для использования в йодометрическом титровании, т.е. не давал остаточного желтого цвета (см. главу 4.3).

### 3.6.2 Хлорид калия из сульфата калия

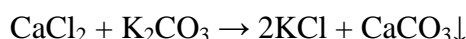
Получается обменной реакцией с хлоридом кальция:



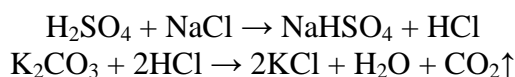
Ввиду простоты процесса пропись не приводится.

### 3.6.3 Хлорид калия из карбоната калия

Получается обменной реакцией с хлоридом кальция:



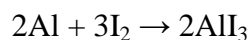
или обменной реакцией карбоната с соляной кислотой, полученной из поваренной соли и электролита для автомобильных аккумуляторов (см. главу 3.3.1):



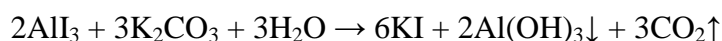
### 3.6.4 Иодид калия из йодной настойки

Теоретически йодная настойка (аптечный "йод") на каждые 100 г содержит 5 г  $\text{I}_2$ , 2 г KI и остальное смесь воды с этанолом в соотношении 1:1.

Для перевода йода в иодид-анион используется реакция с алюминием:



Обменной реакцией с поташом получаем иодид калия:



Установка состояла из круглодонной колбы объемом 250 мл снабженной обратным холодильником и водяной бани.

В колбу помещалось содержимое 4 пузырьков йодной настойки, объемом 25 мл каждый. Суммарная масса составила 94.11 г. Добавлялось 1.01 г алюминиевой фольги (кулинарная фольга толщиной 9 мкм) предварительно порванной на небольшие кусочки. Добавлялось 20 мл воды и смесь нагревалась с обратным холодильником на водяной бане. Через примерно 15 минут после начала кипения смеси поверхность алюминия становилась серой и покрывалась темными пятнышками. Еще через 5 минут смесь заметно светлела и еще через 5 минут становилась практически бесцветной. После этого кипячение продолжалось еще 15 минут. Жидкая фаза сливалась с остатка фольги и выливалась в раствор 2.70 г  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в 30 мл воды. Смесь перемешивалась. Образовывался гель  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и выделялся углекислый газ. При перемешивании смесь нагревалась до кипения и после охлаждения фильтровалась на воронке Бюхнера (фильтрация шла медленно). Осадок – гель, не промываясь, отбрасывался. Фильтрат упаривался до рассыпчатого состояния, осадок сушился 1 час при 100°C. Выход 6.71 г (83% если исходное содержания

йода и иодида в настойке соответствуют вышеуказанным), слегка желтоватое кристаллическое вещество. При использовании для проведения йодометрического титрования дополнительной очистки не требуется.

### 3.7 Бихромат калия

Исходным веществом для получения бихромата калия является оксид хрома (III)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

#### 3.7.1 Оксид хрома (III) из пасты ГОИ

В состав пасты кроме оксида хрома и небольшого количества нейтральных для наших целей добавок входит связывающее вещество (стеарин), который плохо растворяется в кипящих бензине и ацетоне, но легко растворяется в кипящем уайт-спирите.

Паста ГОИ массой 31.21 г помещалась в термостойкий стакан объемом 100 мл. Добавлялось 50 мл уайт-спирита, смесь нагревалась до кипения на закрытой электроконфорке<sup>1</sup> и перемешивалась шпателем до растворения твердого вещества. После отстаивания жидкая фаза декантировалась по мере возможности (более половины объема смеси). Процедура повторялась еще раз. К остатку добавлялось 50 мл бензина "Калоша", смесь снова нагревалась до кипения<sup>2</sup> при перемешивании. После отстаивания бензин декантировался, остаток тщательно отжимался на листах фильтровальной бумаги и сушился на воздухе при комнатной температуре в течение суток. Остаток измельчался, масса 21.9 г. Вещество все еще содержит остаточные количества стеарина, но вполне пригодно для получения бихромата калия.

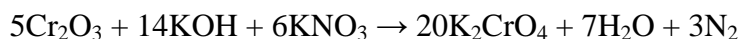
#### Примечания

<sup>1</sup> Температура кипения около 150-170°C. Чрезвычайно горюч. Работать в перчатках и очках.

<sup>2</sup> Рядом не должно быть открытого огня, должно быть исключено воздействие статических электроразрядов: опасность воспламенения паров!

#### 3.7.2 Получение бихромата калия

Вначале получается хромат калия, если используется гидроксид калия:



или смесь хроматов натрия и калия, если используется гидроксид натрия:



После подкисления образуется бихромат:



В примере будем использовать гидроксид натрия как более доступное вещество. В случае использования гидроксида калия нужно исключить добавление поташа к раствору хромата перед подкислением и, соответственно, нужно использовать меньше уксусной кислоты.

В качестве нагревателя использовалась электрическая плита мощностью 1.5кВт. Электрический нагреватель должен быть подключен к сети без термореле (см. *параграф "Выбор источника нагрева" в главе 3.1.2*).

Меры предосторожности см. *в главе 3.1.2*.

На плиту устанавливался стальной тигель. После разогрева в тигель<sup>1</sup> помещалось 19.5 г NaOH. После расплавления щелочи порциями при перемешивании стальным шпателем добавлялось 21.7 г  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , полученного из пасты ГОИ (см. *главу 3.7.1*)<sup>2</sup>. Полученная полужидкая смесь нагревалась 3 минуты при периодическом перемешивании. Порциями при перемешивании добавлялось 21.71 г  $\text{KNO}_3$ <sup>3</sup>. При этом происходило несильное выделение газообразных продуктов. Полученная полусухая масса нагревалась еще 30 минут при периодическом перемешивании и утрамбовывании постепенно вздымающейся массы для лучшего прогрева. Пока еще горячая смесь измельчалась по мере возможности, растворялась в 100 мл воды и фильтровалась через складчатый бумажный фильтр. Первая порция фильтрата мутная, она смешивалась с исходным раствором для повторной фильтрации через тот же фильтр<sup>4</sup>. Осадок на фильтре промывался двумя порциями воды по 25 мл каждая. К объединенным фильтратам добавлялось 12 г  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . После его растворения при перемешивании порциями<sup>5</sup> добавлялось 40 г 70%-й уксусной кислоты<sup>6</sup>. После добавления первых 14 г смесь из желтой стала оранжевой. После добавления следующих 15 г почти полностью прекратилось бурное выделение газа. На дне образовался кристаллический осадок. Смесь охлаждалась несколько часов в холодильнике. Выпавший кристаллический осадок отфильтровывался на крупнопористом фильтре Шотта и промывался на фильтре двумя небольшими порциями ледяной воды. После сушки получилось 23.64 г оранжевого кристаллического вещества. Объединенные фильтраты упаривались до объема около 100 мл. Раствор охлаждался холодной водой и далее несколько часов в холодильнике. Отфильтровывание, промывка водой и сушка дали еще 3.08 г оранжевого кристаллического вещества. Йодометрическое титрование (*глава 4.3.3*) показало, что продукт имеет чистоту практически 100%. Суммарный выход составил 26.72 г или 63.6% в пересчете на исходный  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

### Примечания

<sup>1</sup> Тигель: см. *примечание 1 к Эксперименту 5 главы 3.9.4*

<sup>2</sup> Выделялся дым, обусловленный, вероятно, остатками парафина в оксиде хрома.

<sup>3</sup> Использовалось удобрение "нитрат калия" без дополнительной очистки и сушки. Вещество перед использованием несильно измельчалось в ступке.

<sup>4</sup> Использовалась широкопористая фильтровальная бумага для грубых осадков. Вначале она пропускала взвесь, затем забивалась и переставала ее пропускать, после чего фильтрат становился прозрачным. Фильтр в процессе фильтрации лучше не "теревить", чтобы фильтрат снова не стал мутным. При использовании мелкопористой бумаги, вероятно, этой проблемы можно избежать. При фильтрации удобно использовать воронку Бюхнера.

<sup>5</sup> Выделение газа, брызги. Очки! Требуется хорошая тяга или респиратор.

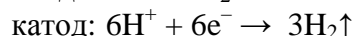
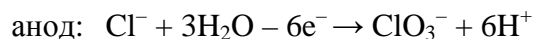
<sup>6</sup> Использовалась пищевая уксусная эссенция.

## 3.8 Хлорат калия (бертолетова соль)

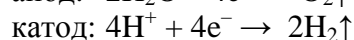
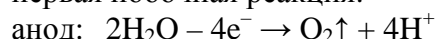
Рассмотрим два метода получения хлората калия (бертолетовой соли): электролизом хлорида и диспропорционированием гипохлорита.

### 3.8.1 Получение хлората калия электролизом

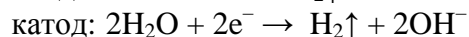
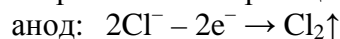
При электрохимическом получении хлората из хлорида имеют место следующие основные реакции:



первая побочная реакция:



вторая побочная реакция:



На получение 1 моля хлорат-аниона расходуется заряд величиной 160 ампер-часов. Электролиз проводится без диафрагмы, разделяющей катодное и анодное пространство. Для того, чтобы снизить интенсивность процесса восстановления продуктов на катоде, в электролит вводится стандартная добавка – бихромат калия [24]. Без этой добавки в моих экспериментах выход конечного продукта падал примерно до 4%. В качестве электродов – как анодов, так и катодов – используются графитовые стержни от солевых угольно-цинковых батареек типоразмера "D" (самый большой размер из ширпотреба). Применение графита в качестве анода не оптимально: графит в этих условиях довольно активно разрушается, и одного комплекта стержней хватает на одну итерацию (160 ампер-часов). Тем не менее, это самый доступный вариант анода.

#### 3.8.1.1 Конструкция электролизера

Использовался стакан на 600 мл (диаметр 90 мм, высота 130 мм).

Электроды: графитовые стержни от солевых угольно-цинковых батареек типоразмера "D". Анод и катод каждый по 5 стержней. Размер стержней: диаметр 8 мм, длина 57 мм. После извлечения из батареек графитовые стержни основательно протирались техническим ацетоном и далее бензином "калоша", после чего практически переставали пачкаться. Электрический контакт к стержням осуществлялся с помощью многожильных проводов с изоляцией. Провод наматывался с одного конца стержня и фиксировался термоусадочной трубкой типоразмера 9/3 (внутренний диаметр/коэффициент усадки). Трубка должна закрывать место намотки провода как минимум на несколько миллиметров:



Места скрутки проводов должны быть тщательно изолированы от попадания брызг электролита.

Для фиксации электродов применялась "корзинка", свернутая из изолированного толстого однопроволочного медного провода:



Графитовые аноды сильно деградируют в выбранных условиях проведения электролиза. Вид электродов анода после электролиза (160 ампер-часов):



При истончении увеличивается поверхностная плотность тока, что уменьшает эффективность электролиза, поэтому рекомендуется по мере электролиза для уменьшения выработки стержней периодически менять (хотя бы раз после потребления 80 ампер-часов) полярность подключения электрохимической ячейки.

### Источник питания

В качестве источника питания можно использовать стандартный блок питания для компьютера. Используется напряжение 12 вольт. Ток электролиза порядка 10 ампер, таким образом, блок питания должен быть рассчитан по крайней мере на 20 ампер по 12 вольтам. При токе 10 А для обеспечения 160 ампер-часов требуемое время для электролиза соответственно составляет 16 часов. Обязателен контроль тока: он необходим для определения времени электролиза. Для измерения тока обычный ручной мультиметр (например, М830) не годится: он не предназначен для длительного измерения больших токов (или его нужно включать кратковременно, что может оказаться неудобным). Поскольку ток во время электролиза может меняться, весьма удобно установить хотя бы примитивный стабилизатор тока, чтобы не бегать каждые 10 минут для уточнения показаний амперметра и высчитывания потребленного электрического заряда.

Существует многочисленное количество вариантов технических реализаций стабилизации тока, в том числе и коммерческих. Для примера могу предложить несложную схему:

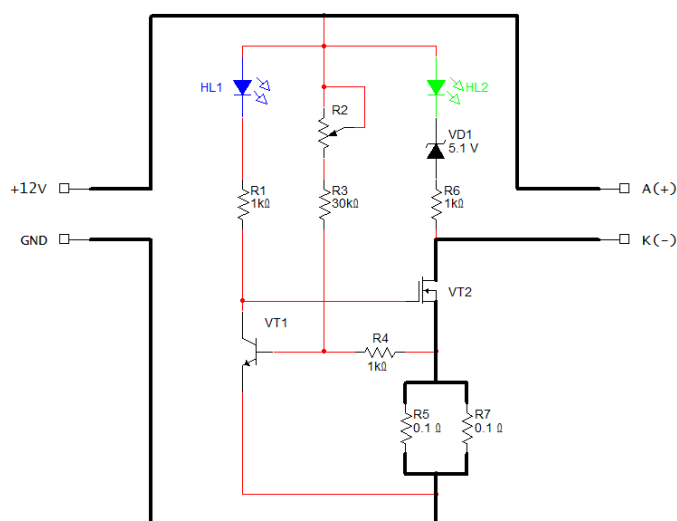


Рисунок 3. Простой стабилизатор тока.

Ключевым элементом является мощный полевой транзистор VT2, управляемый усилителем на транзисторе VT1. На базу VT1 через резистор R4 подается напряжение обратной связи пропорциональное току через нагрузку. Это напряжение снимается с соединенных параллельно резисторов R5, R7. Упрощенно работа схемы заключается в поддержании за счет обратной связи перехода база-эмиттер VT1 в нормально открытом состоянии, т.е. при напряжении порядка 0.6-0.7 вольт. Таким образом стабилизируется напряжение на резисторах R5, R7 и, соответственно, ток через нагрузку. Для возможности регулировки тока вводится дополнительная цепь R2, R3, которая определяет ток через R4, задавая величину дополнительного смещения в цепи обратной связи. При этом соответствующим образом меняется напряжение на R5, R7. Свечение светодиода HL1 индицирует вхождение схемы в режим стабилизации тока. Свечение светодиода HL2 индицирует отсутствие короткого замыкания в нагрузке, например из-за замыкания электродов. Если схема работает в штатном режиме, оба светодиода светятся.

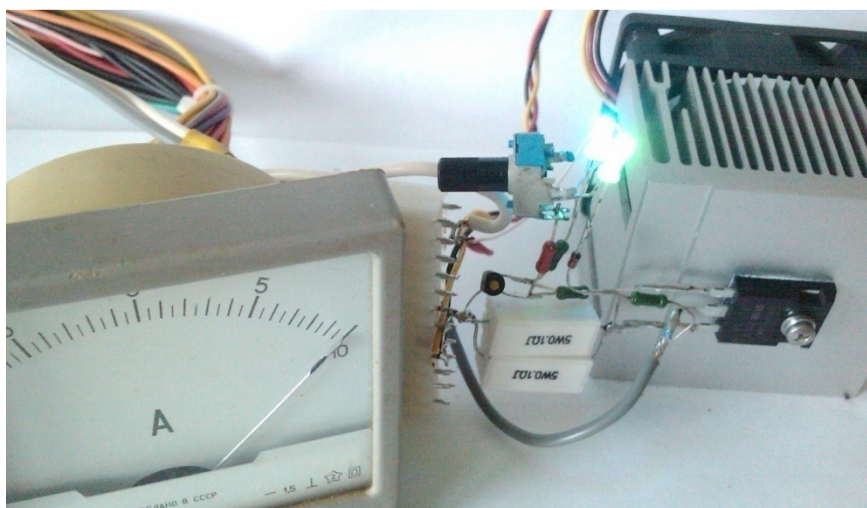
Компоненты:

HL1, HL2

практически любые светодиоды

R1, R3, R4, R6 R5, R7	фактически любые резисторы, например С2-23 0.25 Вт цементные резисторы 0.1Ω, 5W (SQP 5 Вт 0.1 Ом, 5%), можно заменить на нихромовую проволоку требуемого сопротивления
R2	переменный резистор на 50kΩ (например, R-0904N-B50K)
VD1	BZX55C5V1, любой стабилитрон на подходящее напряжение
VT1	KT3102БМ или BC547В, фактически любые n-p-n с большим β
VT2	IRFP150N или любой другой со сравнимыми параметрами (сопротивле- ние канала не более 0.06 Ом, допустимое напряжение сток-исток не менее 50 В, допустимый ток не менее 30 А, пороговое напряжение включения не более 4 В, допустимая рассеиваемая мощность не менее 200 Вт, корпус ТО-247)

Транзистор VT2 установлен (через термопасту) на радиатор с вентилятором (кулер для процессора). Вентилятор подключается к напряжению 12 вольт. Жирными линиями на схеме обозначены силовые цепи, которые требуется вести проводами с сечением не менее 1.5 мм<sup>2</sup>. При подключении блока питания следует объединить все черные провода (земля, GND) и все желтые (+12 вольт, +12V). Для запуска блока питания зеленый провод разъема замыкается на землю. Схему можно быстро собрать навесным монтажом:



Разумеется, это не прецизионное устройство. Ток может немного "плавать", однако для поставленных задач такого устройства более чем достаточно. Параметры могут несколько варьироваться в зависимости от примененных компонентов. Собранный мной схема давала ток 5 А при R2 = 0 и 10 А при R2 = 50 кОм. Предельное значение тока можно повысить, увеличивая R3 или уменьшая R5 и R7.

### ***Исходные вещества***

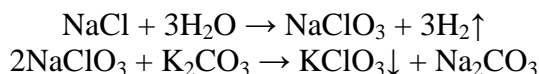
В качестве исходного вещества для электролиза можно использовать хлорид натрия или хлорид калия. Оптимально использовать хлорид калия: получаем сразу конечный продукт, да и выход выше. Если хлорида калия нет (и желания получать его тоже нет), то используем поваренную соль. При использовании хлористого натрия конечный продукт выделяется осаждением с помощью какой-нибудь хорошо растворимой соли калия, например, карбоната или ацетата.

### **Меры безопасности**

При электролизе на катоде идет активное выделение водорода, на аноде в качестве побочной реакции выделяется хлор: требуется обеспечение качественной вытяжки. Выделение водорода сопровождается разбрызгиванием электролита: вдыхать воздух рядом с электролизером не рекомендуется; рядом – в доступности брызг – не должно быть электроаппаратуры под напряжением. Хлораты

– яды, это следует помнить. Требуется соответствующие меры предосторожности при работе с электрическими приборами.

### 3.8.1.2 Хлорат калия электролизом хлорида натрия



В стакан для электролиза помещалось 200 мл воды. В ней последовательно растворялись 1 г  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и 60 г  $\text{NaCl}$  (можно не до конца). Стакан помещался в кастрюлю объемом 3 л. Для обеспечения температурного режима в кастрюлю наливалась вода слоем высотой 2 см. Устанавливались электроды. В электролизер устанавливался градусник. Вся установка размещалась под тягой. Электролиз проводился током 10 А<sup>1</sup> в течение 16 часов. Температура электролита регулировалась так, чтобы не превышать 60°C (внешним охлаждением). По мере испарения в стакан для электролиза и в кастрюлю добавлялась вода (требуется контроль уровня воды примерно раз в час)<sup>2</sup>. Полученная смесь темно-коричневого цвета фильтровалась через бумажный фильтр. Фильтр промывался 50 мл воды. Фильтраты объединялись. Титрование показало наличие в фильтрате 32.9 г  $\text{NaClO}_3$ , что соответствует выходу по току 30.9%<sup>3</sup>. К фильтрату добавлялся раствор 25 г  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в 25 мл воды. Получался мутный раствор, в котором начиналось выпадение мелко-дисперсного осадка. Смесь отстаивалась в холодильнике несколько часов. Осадок отфильтровывался на крупнопористом фильтре Шотта и при тщательном перемешивании промывался двумя небольшими порциями ледяной воды. После сушки на воздухе получилось почти бесцветное кристаллическое вещество массой 30.50 г (24.9%).

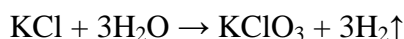
#### Примечания

<sup>1</sup> Напряжение блока питания под нагрузкой может быть меньше 12 В, поэтому в холодном электролите напряжения блока питания может не хватать для обеспечения тока 10 А. Так, например, в одном из экспериментов требуемое напряжение для получения тока 10А электролита с температурой 27°C составило 11.3 В, которое снизилось до 8.3 В при увеличении температуры до 70°C.

<sup>2</sup> Всего за время электролиза в стакан было долито 750 мл воды.

<sup>3</sup> Выход по току можно увеличить до 40%, если после прохождения первых 80 ампер-часов добавить в электролит 30 г  $\text{NaCl}$ . Выход чистого продукта в этом случае составил 37.0 г (30.2%). Думаю, что выход можно увеличить, используя для обменной реакции ацетат калия вместо карбоната: при этом в маточнике остается хорошо растворимый ацетат натрия вместо плохо-растворимого карбоната, который при концентрировании раствора сильно загрязняет конечный продукт.

### 3.8.1.3 Хлорат калия электролизом хлорида калия



В качестве источника  $\text{KCl}$  использовалось подходящее удобрение, находившееся в ближайшем садоводческом магазине ("Калий хлористый. Смешанное удобрение с микроэлементами"). Электролиз проводился в две итерации.

80 г удобрения в виде коричневых гранул растворялось в 270 мл воды. Реакция растворения заметно эндотермичная, поэтому для ускорения рас-

творения пришлось подогреть раствор. Полученный мутный раствор грязно-оранжевого цвета фильтровался через бумажный фильтр. Три четверти этого раствора (соответствуют 60 г KCl) помещалось в стакан для электролиза. Добавлялся 1 г  $K_2Cr_2O_7$ . Стакан помещался в кастрюлю объемом 3 л. Для обеспечения температурного режима в кастрюлю наливалась вода слоем высотой 2 см. Электролиз велся током 10 А до прохождения первых прохождения первых 80 ампер-часов. Температура поддерживалась на уровне 50-60°C<sup>1</sup>. По мере испарения в стакан для электролиза и в кастрюлю добавлялась вода. Электролит нагревался до кипения, фильтровался через бумажный фильтр, фильтр промывался 50 мл горячей воды. Фильтрат оставлен на отстаивание при комнатной температуре на 12 часов. Осадок отфильтровывался и промывался двумя небольшими порциями ледяной воды. После сушки масса 18.41 г. Фильтрат объединялся с промывочными фракциями<sup>2</sup> и с остатком исходного раствора KCl. Проводилась вторая стадия электролиза при токе 10 А до прохождения следующих 80 ампер-часов. Электролит нагревался до кипения, фильтровался через бумажный фильтр, фильтр промывался 50 мл горячей воды. Фильтрат оставлялся на отстаивание при комнатной температуре на 12 часов, после чего дополнительно отстаивался в холодильнике охлаждаясь до 7°C. Осадок отфильтровывался и промывался двумя небольшими порциями ледяной воды. После сушки масса 31.13 г. Суммарный выход 49.54 г (40.4%)<sup>3</sup>.

#### Примечания

<sup>1</sup> При 60°C и токе 10А напряжение на ячейке было 7.72V.

<sup>2</sup> В растворе осталось 9.35 г  $KClO_3$ . Выход по току в 1-й стадии 45.3%.

<sup>3</sup> В маточном растворе осталось 5.75 г  $KClO_3$ . Общий выход по току 44.9%.

#### 3.8.1.4 Замечания, касающиеся эффективности предложенных методов.

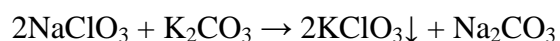
В общем говоря, данная реализация процесса электролиза в угоду простоте реализации нарушает почти все рекомендации, изложенные в [24, стр. 185-188]. Анодная плотность тока 1700-2000 А/м<sup>2</sup>. Т.е. в 2-3 раза больше рекомендуемой. Температура процесса 60-70°C, вместо 40°C, что ведет к уменьшению выхода и к интенсивному разрушению анодных электродов. Объемная плотность тока 40 А/л – на порядок выше рекомендуемой. Большое расстояние между электродами приводит к повышенному напряжению на ячейке и, как следствие, к ее нежелательному перегреву. Нет перемешивания. Вероятно, все это в сумме и дает уменьшенный в 2-3 раза относительно ожидаемого выход. Я не ставил целью оптимизировать изложенный процесс, однако если есть желание, оптимизацию следует проводить в направлении изложенных в [24, стр. 185-188] рекомендаций.

#### 3.8.2 Получение хлората калия из гипохлорита натрия

Первая стадия реакции – диспропорционирование гипохлорит-аниона:



Реакция проводится при нагреве до кипения водного раствора, содержащего дополнительно около 1% щелочи. Далее проводится обменная реакция с выделение хлората калия:



Гипохлорит натрия продается в виде 20%-х растворов в специализированных магазинах по очистке воды. Там же можно приобрести в сухом виде хлорку или гипохлорит кальция. И хлорка и гипохлорит кальция с карбонатом калия дадут гипохлорит калия, который можно далее перевести в хлорат. Однако для иллюстрации данного метода я выбрал доступные практически в любом гипермаркете жидкие отбеливатели: "Белизну" или "АСЕ". Разумеется, эти отбеливатели не должны быть в виде гелей.

### 3.8.2.1 Получение хлората калия из отбеливателя "Белизна"

Продающаяся "Белизна" согласно представленному на бутылке составу должна содержать не менее 5% гипохлорита натрия. Это утопия. Ни разу мне не попадалась "Белизна" с концентрацией гипохлорита выше 3.4%. Зато с концентрацией около 1% попадалась часто. И объяснить это только старостью препарата невозможно: эта ситуация в равной степени относилась к очень свежим образцам, скажем недельной давности, если верить информации о дате изготовления. Особенно плохо была "Белизна" из крупных сетевых магазинов. Вообще, это нормальная ситуация для товаров бытовой химии.

**Свежая "Белизна" (номинально 1 л) имела массу 973 г и при йодометрическом титровании показала концентрацию 1.76% гипохлорита. К 970 г этой "Белизны" добавлялось 10 г NaOH. Полученный раствор упаривался при кипении вначале в эмалированной кастрюле объемом 3 литра и затем в лабораторном стакане до объема 90 мл<sup>1</sup>. При этом выпадало заметное количество осадка. Полученная мутная вязкая зеленоватая смесь фильтровалась на воронке Бюхнера<sup>2</sup>. Осадок на фильтре однократно промывался водой объемом около 25 мл. Объединенные фильтраты содержали согласно данным по титрованию 7.9 г NaClO<sub>3</sub> (выход 96%). Добавлялся раствор 10 г K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в 10 мл воды, и смесь оставлялась на отстаивание в течение 12 часов. Осадок отфильтровывался на крупнопористом фильтре Шотта и промывался небольшим количеством ледяной воды. После сушки получено вещество<sup>3</sup> массой 5.72 г (59%). Чистота согласно титрованию около 96%.**

#### Примечания

<sup>1</sup> Сильный запах хлора. Требуется тяга.

<sup>2</sup> Фильтрация идет довольно медленно.

<sup>3</sup> Вещество содержит остаточное следовое количество щелочи, не мешающее дальнейшему его использованию для получения перманганата.

### 3.8.2.2 Получение хлората калия из отбеливателя "АСЕ"

Отбеливатель "АСЕ" значительно более предсказуем по содержанию гипохлорита, чем "Белизна". Обычное его содержание в "АСЕ" около 4.5%. Соответствие указанному объему у "АСЕ" также лучше. В отличие от "Белизны", в "АСЕ" довольно много дополнительных неорганических примесей, что проявляется в методах обработки реакционной смеси.

**Содержимое одной бутылки "АСЕ" (номинально 1 л) имело массу 1112 г и при йодометрическом титровании показало концентрацию 4.54% гипохлорита. К нему добавлялось 10 г NaOH и полученный раствор упаривался при кипении в эмалированной кастрюле объемом 3 литра почти досуха<sup>1</sup>. Добавлялся избыток воды и смесь нагревалась до растворения осадка. Полученный раствор переливался в стакан и упаривался до объема 200 мл, после чего ос-**

тавлялся при комнатной температуре на 12 часов. Полученная смесь фильтровалась от выпавшего осадка на крупнопористом фильтре Шотта. Осадок однократно промывался водой при тщательном перемешивании. Объединенные фильтрат и промывочная фракция имели объем около 180 мл. Этот раствор упаривался до объема 100 мл, охлаждался, отстаивался несколько часов при комнатной температуре, фильтровался от выпавшего осадка на крупнопористом фильтре Шотта. Осадок однократно промывался водой при тщательном перемешивании. Фильтрат и промывочная фракция объединялись. После дополнительно отстаивания выпало еще некоторое количество осадка, который аналогичным образом отфильтровывался. Все отфильтрованные осадки отбрасывались. К полученному фильтрату добавлялся раствор 20 г  $K_2CO_3$  в 20 мл воды. Смесь перемешивалась и оставлялась на отстаивание на 12 часов при комнатной температуре. Осадок хлората калия отфильтровывался, однократно промывался ледяной водой. После сушки получено 16.76 г (58%) белого кристаллического вещества<sup>2</sup>. Полученное вещество имело чистоту около 96%.

### Примечания

<sup>1</sup> Сильный запах хлора. Требуется тяга.

<sup>2</sup> Вещество содержит остаточное следовое количество щелочи, не мешающее дальнейшему его использованию для получения перманганата.

## 3.9 Перманганат калия

Перманганат калия – аптечный препарат. Продается в дозировках 3 г и 15 г. Также выпускается антисептик (возможно не один) для растений на основе перманганата калия. Перманганат калия содержится в нем в количестве 40% и легко выделяется в чистом виде (см. **Эксперимент 1**). Тем не менее, учитывая, что был период времени, когда марганцовка была строго нормируемым фармацевтическим препаратом, я решил подробно рассмотреть некоторые варианты ее синтеза в бытовых условиях.

Очень было бы удобно получить перманганат, используя относительно низкотемпературные варианты синтеза и работая с водными растворами. В качестве окислителя я решил попробовать использовать гипохлорит-анион, предполагая такой вариант реакции:

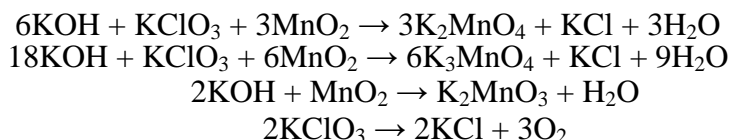


Реакция проводилась добавлением водного раствора 14.5 г сульфата марганца к 1 литру "Белизны" с концентрацией гипохлорита 2.4%, в котором предварительно было растворено стехиометрическое количество щелочи. Смесь отстаивалась 9 суток. Нагревалась до 85°C и через нее пропусклся углекислый газ. Осадок отфильтровывался, после сушки получался черный осадок массой 10.1 г с окислительной активностью в пересчете на  $MnO_2$  72.1%. Фильтрат фиолетового цвета согласно данным титрования содержал 1.73 г  $NaMnO_4$ , т.е. выход 12.7%. Таким образом, получают сравнительно небольшие количества перманганата и большое количество балластных солей (сульфат, карбонат, хлорид). Заниматься выделением перманганата из этой смеси нецелесообразно. Если развивать эту тему, можно попробовать использовать раствор гипохлорита с более высокой концентрацией (например, 20%).

Классическим методом синтеза марганцовки является двухстадийный синтез, в первой стадии которого производится получение манганата (VI) путем сплавления диоксида марганца с подходя-

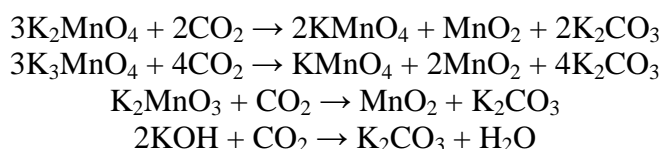
щим окислителем, и во второй – диспропорционирование манганата (VI) в перманганат [13, стр.184-185, 25, стр.289].

При использовании в качестве окислителя хлората калия в щелочной среде гидроокиси калия для первой стадии имеем следующий набор основных реакций:



В результате первой реакции образуется манганат (VI) калия. В результате второй – манганат (V) калия. Оба этих манганата при диспропорционировании дают целевой продукт, однако очевидно, что выход перманганата тем выше, чем выше доля первой реакции. Часть диоксида марганца сплавляется со щелочью, давая побочный манганит (IV) калия ( $\text{K}_2\text{MnO}_3$ ). И еще имеет место термический распад хлората до хлорида, катализируемый диоксидом марганца. Это важная часть синтеза, т.к. в результате этой реакции уходит избыток хлората, который в противном случае загрязняет конечный продукт из-за низкой растворимости в воде (что, строго говоря, не всегда является проблемой).

Во второй стадии манганаты диспропорционируют в водном растворе. Этот процесс ускоряется при пропускании через смесь углекислого газа:



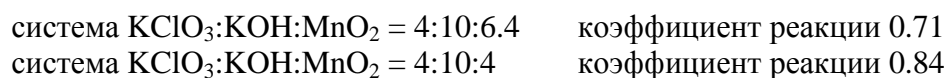
После отфильтровывания осадка фильтрат упаривается и охлаждается, при этом перманганат калия выделяется в виде кристаллического осадка.

Подкислять смесь минеральными кислотами вместо пропускания  $\text{CO}_2$  не рекомендуется в силу того, что в растворе присутствует хлорид-анион, окисляющийся в сильноокислой среде перманганатом до хлора.

Для расчета процента выхода продукта при реализации данного метода требуется формализовать долю образования манганата (V) по отношению к манганату (VI) или считать выход, например, только по манганату (VI). Первое весьма затруднительно, второе не совсем корректно. Поэтому для оценки эффективности синтеза предлагается использовать "коэффициент реакции" – величину численно равную отношению массы получившегося целевого продукта к массе исходного диоксида марганца (в пересчете на 100%-й  $\text{MnO}_2$ ). Для системы  $\text{KClO}_3$ – $\text{KOH}$ – $\text{MnO}_2$  коэффициент реакции в моих экспериментах составлял 0.69-0.89.

Следует иметь в виду, что при выделении часть перманганата остается в маточных растворах. Эту оставшуюся часть выделять нецелесообразно. Но практический выход из-за этого снижается. Назовем выход на стадии очистки коэффициентом выделения. Коэффициент выделения – это отношение массы выделенного продукта (в пересчете на 100%-й  $\text{KMnO}_4$ ) к общей массе получившегося продукта. Для системы  $\text{KClO}_3$ : $\text{KOH}$ : $\text{MnO}_2$  коэффициент выделения составлял 0.80-0.86.

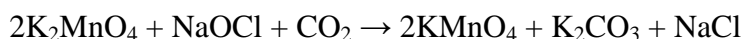
Что касается весовых пропорций. На смесь 4 г  $\text{KClO}_3$  и 10 г  $\text{KOH}$  (стандартный 85%-й препарат) оптимально использовать от 4 до 7 г  $\text{MnO}_2$  в пересчете на 100%-й продукт. Для примера:



Увеличение доли щелочи или хлората не дает существенного увеличения выхода. В качестве диоксида марганца могут с одинаковым успехом быть использованы продукты, полученные из электролитной массы батареек через гипохлоритное окисление или через окисление персульфатом (см.

*главу 3.9.3*). Чистота получаемого перманганата при этом 97-99%. Следует иметь в виду, что коммерческий пиролюзит с удельной насыпной плотностью 1.63 г/см<sup>3</sup> дал продукт чистотой всего 61.8%, остальное хлорат калия. Такой продукт, по всей вероятности, можно использовать для окисления пиперината калия в пиперональ (в нейтральной среде хлорат-анион вряд ли будет сколько-нибудь эффективным окислителем), однако для выдерживания требуемых пропорций необходимо его протитровать.

Была сделана попытка повысить выход, заменив реакцию диспропорционирования манганатов реакцией окисления гипохлоритом [26]:



Для ее осуществления полученный в первой стадии плавл измельчался, помещался в 2.4%-й раствор гипохлорита ("Белизна"), после чего пропускался ток углекислого газа.

Однако повышения выхода замечено не было:

система  $\text{KClO}_3:\text{KOH}:\text{MnO}_2 = 3.8:11:5.8$  коэффициент реакции 0.71

система  $\text{KClO}_3:\text{KOH}:\text{MnO}_2 = 7.9:12:5.8$  коэффициент реакции 0.77

Взамен гидроксида калия можно использовать гидроксид натрия. Здесь свои нюансы. Во-первых, реакция сплавления идет здесь, вероятно, преимущественно по пути образования манганата (V). Косвенно об этом свидетельствует тот факт, что в цвете водной фазы при начале выщелачивания плава водой явно заметен голубой цвет, характерный для манганата (V), в то время как при реакции с KOH цвет практически сразу становится изумрудным (характерен для манганата (VI)). Также в [27] прямо утверждается, что окисление  $\text{MnO}_2$  в расплаве NaOH ведет к  $\text{Na}_3\text{MnO}_4$ , вместо  $\text{Na}_2\text{MnO}_4$ . Увеличение доли образования манганата (V) ведет к уменьшению выхода:

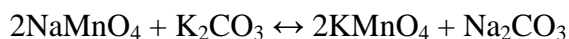
система  $\text{KClO}_3:\text{NaOH}:\text{MnO}_2 = 4:10:4.9$  коэффициент реакции 0.54

система  $\text{KClO}_3:\text{NaOH}:\text{MnO}_2 = 4.1:10:5.6$  коэффициент реакции 0.57

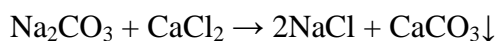
Введение в расплав карбоната калия не улучшает выход:

система  $\text{KClO}_3:\text{NaOH}:\text{K}_2\text{CO}_3:\text{MnO}_2 = 5.5:10:5.1:5.5$  коэффициент реакции 0.46

Кроме уменьшения выхода, применение натриевой щелочи несколько усложняет процесс выделения целевого вещества. Вначале в водный раствор плава, полученного на первой стадии, после пропуска тока углекислого газа вводится достаточное количество ионов калия в виде карбоната или какой-либо хорошо растворимой соли калия:



Далее необходимо заменить карбонат натрия, неизбежно получающийся при нейтрализации исходной щелочи углекислым газом, на более растворимую соль. В обратном случае конечный продукт окажется изрядно загрязненным содой. Для обменной реакции удобно использовать хлористый кальций:



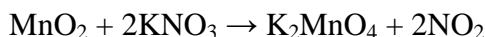
После отфильтровывания осадка, состоящего из окислов марганца и мела, фильтрат упаривается, охлаждается, перманганат калия осаждается в виде кристаллической массы. Усложнение про-

#### ЧАСТЬ IV. ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ

цедуры выделения продукта несколько уменьшают коэффициент выделения, который в данном случае составляет порядка 0.67-0.80. Чистота получаемого перманганата 95-99%.

Во второй части экспериментов был исследован вопрос о возможности и практической целесообразности использования в качестве окислителя нитрата калия.

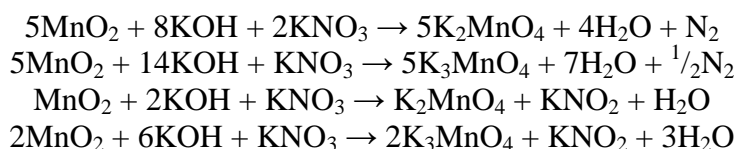
Один из описанных методов получения манганата калия [13, стр.184] состоит в прокаливании  $\text{MnO}_2$  с  $\text{KNO}_3$  в соотношении 1:3. Вероятно, подразумевается следующая реакция:



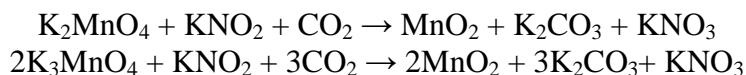
При проведении реакции сплавления в стандартных для этой серии экспериментов условиях выход оказался практически нулевым, хотя в самом начале выделялось небольшое количество окислов азота (судя по запаху).

Тем не менее, калиевая селитра может быть с успехом использована для получения перманганата при проведении реакции в щелочной среде. Однако здесь есть определенные ограничения.

Окисление идет по следующим основным схемам:



Первые две реакции целевые. Две последние – нежелательные реакции, в которых образуется нитрит. При нейтрализации раствора реакционной смеси углекислым газом эти реакции целиком проходят в обратном направлении:



Эксперименты показали, что путь, по которому пойдет реакция, зависит от типа применяемого оксида марганца. Восстановление селитры шло преимущественно до азота при использовании диоксида марганца, полученного через окисление персульфатом (**Эксперимент 4**). Такой препарат имеет низкую насыпную плотность, и, очевидно, высокую удельную поверхность. Также нормальный выход был у регенерированных образцов диоксида марганца (**Эксперимент 8**), имевших низкую насыпную плотность. Использование оксида марганца, полученного с помощью гипохлорита, и использование коммерческого пиролюзита приводило преимущественно к окислению с образованием нитрита и, соответственно, к низким (вплоть до нулевых) выходам.

При выборе корректного типа  $\text{MnO}_2$  выходы при окислении нитратом в присутствии гидроксида калия сравнимы с окислением хлоратом:

система $\text{KNO}_3:\text{KOH}:\text{MnO}_2 = 5:10:5.7$	коэффициент реакции 0.78-0.82
	коэффициент выделения 0.72-0.79
	чистота выделенного продукта 98-99%

Замена гидроксида калия на гидроксид натрия здесь также возможна. Выход снижается сильнее, чем в случае с хлоратом:

система  $\text{KNO}_3:\text{NaOH}:\text{MnO}_2 = 5:10:5.6$       коэффициент реакции 0.45  
коэффициент выделения 0.77  
чистота выделенного продукта 99%

### Источники нагрева, температура проведения реакции

Сразу оговорюсь. Я не ставил целью разработку прописи для приготовления за один раз большого количества перманганата. Все представленные эксперименты исследовательские и демонстративные. При их прямом повторении с увеличенным количеством исходных веществ могут возникнуть определенные сложности – это следует иметь в виду.

В качестве источников нагрева с одинаковым успехом использовались: газовая плита, электрическая плита, спиртовка и сухое горючее. Большая часть экспериментов была проведена, используя обычную спиртовку. Применение в качестве нагревателя спиртовки и использование относительно массивного стального тигля, на мой взгляд, позволяло выбрать варианты синтеза, наименее капризные с точки зрения условий проведения реакции, т.е. протекающие при сравнительно низких температурах, что, в свою очередь, давало гарантию их успешного проведения при использовании большого числа разнообразных нагревателей. Если реакция нормально протекает при нагреве на спиртовке, то она прекрасно будет протекать и при нагреве на газовых конфорках любой мощности и на костре и на раскаленных углях и во всевозможных конструкциях муфельных печах и, с большой степенью вероятности, на электрических конфорках мощностью более 1.5 кВт.

Во всех случаях проведение первой стадии было одинаково: к расплаву щелочи и окислителя добавлялся диоксид марганца. Для того чтобы реакция прошла с максимальным выходом начальная температура смеси желательна не должна быть меньше 350°C. Для контроля можно использовать бесконтактный пирометр. В некоторых случаях можно ориентироваться по поведению смеси. При проведении реакции с хлоратом при 430-460°C начинается активное разложение смеси с обильным вспениванием, газовыделением. Так что добавление оксида марганца можно начинать с момента, когда в спокойном расплаве начинается выделение пузырьков газа. Для смесей с калиевой селитрой этот критерий не подходит: заметного разложения не наблюдается вплоть до 500°C (далее не измерял). Следует иметь в виду, что смеси с гидроксидом калия плавятся при заметно более низкой температуре, чем с гидроксидом натрия. Например, смесь  $\text{KOH-KNO}_3$  может быть совершенно жидкой уже при 200°C. Это связано с тем, что обычный коммерческий  $\text{KOH}$  содержит около 15% воды. Если начинать добавление  $\text{MnO}_2$  при этой температуре, выход почти наверняка снизится. При использовании в качестве щелочи  $\text{NaOH}$  в большинстве случаев добавление оксида марганца можно начинать после того, как образуется прозрачный расплав и на стенках тигля не останется нерастворившегося твердого вещества. Таким образом, особого внимания заслуживает только смесь  $\text{KOH-KNO}_3$  – ей нужно дать некоторое время для прогрева после образования прозрачного расплава. По большому счету при использовании для нагрева открытого пламени проблем возникнуть не должно – внимание должно быть уделено в случае использования для нагрева электроплиты. Требования к электроплите те же, что описаны для синтеза нитритов (см. *параграф "Выбор источника нагрева" в главе 3.1.2*).

### Регенерация $\text{MnO}_2$

После проведения реакции получения перманганата в качестве побочного продукта остается смесь оксидов марганца и, вероятно, манганитов. Эту смесь можно регенерировать, получив продукт, который можно использовать в последующих синтезах. Регенерация производится кипячением с разбавленной серной кислотой. При использовании для синтеза перманганата натриевой щелочи, побочный продукт представляет собой смесь оксидов марганца и мела. Перед регенерацией оксидов нужно избавиться от мела, растворив его в разбавленной уксусной кислоте. В моих экспериментах регенерированный оксид марганца имел окислительную активность в пересчете на  $\text{MnO}_2$  72-84%.

### Меры предосторожности

При проведении реакции в закрытых помещениях место проведения реакции должно быть оборудовано хорошей вытяжкой: в течение активной части реакции выделяется дым черного цвета, очевидно содержащий оксид марганца. Тонкий слой оксида марганца в виде черной сильно пачкающейся пыли оседает на вас и на предметах интерьера. Обязателен респиратор – не марлевый и не бумажный, а серьезный и качественный – со сменными фильтрующими патронами. Лицо должно быть целиком закрыто полнообзорной маской (например, строительным щитком). Необходимы термозащитные перчатки.

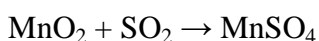
#### **3.9.1 Электролит для цинк-угольных батареек как источник соединений марганца**

Электролит для батареек является, пожалуй, наиболее удобным бытовым предшественником для получения соединений марганца. В качестве батареек используются наиболее недорогие солевые цинк-угольные элементы. Конструктивно в состав батареек помимо нефункциональной мишуры входят: цинковый стакан – источник соединений цинка, графитовый стержень – потенциальный электрод для проведения электролиза и собственно электролитная масса. В состав электролитной массы для солевых батареек в качестве основных компонентов входят диоксид марганца и графит. В качестве дополнительных добавок кроме воды могут быть активированный уголь, хлористый аммоний, хлористый цинк и др. От растворимых добавок очистить такую смесь нетрудно. Но удалить углерод – увы, малореально, а использовать неочищенный от углерода пиролюзит для изготовления перманганата калия бессмысленно, да и просто опасно. Углерод можно попробовать выжечь, но в этом случае трудно соблюсти температурные условия – неконтролируемая часть углерода может остаться, кроме того, часть диоксида марганца может восстановиться вплоть до металла. Можно попробовать окислить его сплавлением, например, с селитрой. Я проводил подобный эксперимент с заведомым избытком окислителя – уголь все равно остался. Можно, конечно, путем подбора условий окисления довести эту идею до логического завершения, но остается еще один момент. При проведении исследований по получению перманганата выяснилось, что реакция чувствительна к виду используемого диоксида марганца. Так, например, при использовании коммерческого пиролюзита с высокой удельной насыпной плотностью и при использовании в качестве окислителя хлората калия конечный продукт оказывался сильно загрязненным исходным хлоратом. А при использовании коммерческого пиролюзита с нитратом калия, наряду с загрязнением нитратом, конечный продукт образуется с весьма низким выходом. Таким образом, если в батарейке используется крупнокристаллический пиролюзит, то можно сильно вплоть до неприемлемого занижить выход конечного продукта.

Выходом из данной ситуации является перевод диоксида марганца в растворимую соль 2-валентного марганца, фильтрация водного раствора от углерода и далее перевод соли 2-валентного марганца (без ее выделения) снова в диоксид марганца.

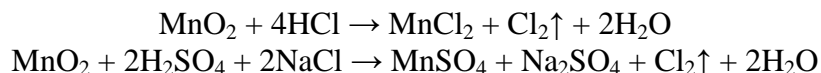
#### **3.9.2 Получение солей двухвалентного марганца из диоксида марганца**

Наиболее изящным, пожалуй, является метод, использующий диоксид серы [28, стр.226-227]:



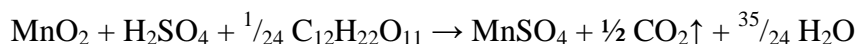
По этому методу в водную суспензию пиролюзита пропускается ток диоксида серы, в результате чего получается водный раствор сульфата марганца. В бытовых условиях этот метод не очень удобен. Во-первых, нужно получать диоксид серы, т.е. либо нужно где-то брать сульфит или метабисульфит натрия или калия, либо нужно делать специальную аппаратуру для сжигания серы. Во-вторых, диоксид серы – лакриматор и даже в сравнительно низких концентрациях это не очень приятный газ.

Можно воздействовать на пиролюзит при нагревании соляной кислотой или смесью аккумуляторной серной кислоты (36%) и поваренной соли:



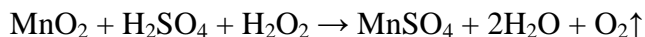
Это, к слову, классический метод получения хлора. В домашних условиях проводить эту реакцию, используя пиролюзит с графитом, думаю, не следует. Хлор – ядовитый газ, его нужно куда-то отводить. Смесь из-за наличия графита сильно пенится и ее может выбросить из колбы. Однажды у меня так и вышло, а при попытке справиться с возникшей ситуацией реакционная колба объемом 2 литра с кипящим содержимым лопнула. В общем, не рекомендую.

Вообще, в качестве восстановителей для 4-валентного марганца можно использовать широкий спектр как неорганических, так и органических соединений. С этой целью хорошо справляется, например, обычный сахар:



Реакция проходит при нагреве. Сахар распадается по сложной схеме. Среди продуктов реакции присутствуют неприятно пахнущие, раздражающие слизистые газообразные вещества, поэтому опыт следует проводить под тягой. Тестовые эксперименты показывают, что для растворения 2 г  $\text{MnO}_2$  с содержанием основного вещества 90% требуется порядка 0.50 г сахара.

Очень удобным вариантом оказалось использование в качестве восстановителя перекиси водорода:



Реакция хорошо проходит с аптечной 3%-й перекисью при комнатной температуре. Вместо всяких неприятных ядовитых газов выделяется кислород.

Две последних реакции более подробно рассматриваются в прописях, представленных далее.

В случае необходимости сульфат марганца можно выделить в кристаллическом виде (**Эксперимент 9**).

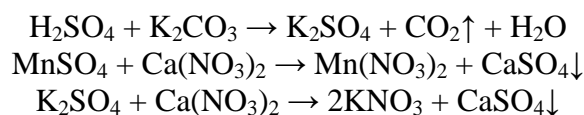
### 3.9.3 Получение оксидов 3- и 4-валентного марганца из сульфата марганца (II)

Рассмотрим несколько вариантов. Первый – это перевод сульфата в нитрат с последующим термическим разложением нитрата:



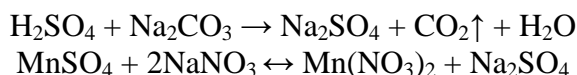
Метод описан в [25, стр.114], [29, стр.1684-5].

Нитрат марганца можно получить из кислого раствора сульфата. Вначале нейтрализуем избыток кислоты поташем до конца выделения углекислого газа и начала выпадения карбоната марганца. Обрабатываем полученный раствор кальциевой селитрой осаждавая сульфат-анион:



Осаждаем большую часть нитрата калия упаривая раствор (растворимость в воде при 0°C нитрата марганца 102 г/100мл, нитрата калия – 13.1 г/100мл). Фильтруем, фильтрат упариваем до суха, прокаливаем осадок при 300°C, промываем водой и сушим. Из недостатков: процесс 2-стадийный, требующий применение кальциевой селитры.

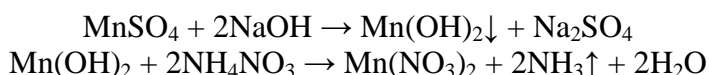
Можно использовать натриевую селитру:



Аналогично упариваем раствор и осаждаем большую часть сульфата натрия (растворимость в воде при 0°C сульфата натрия 4.5 г/100мл).

Можно выделить кристаллический сульфат марганца и одним из вышеперечисленных методов (минуя стадию нейтрализации) перевести его в нитрат.

Интересным было бы использование аммиачной селитры в обменном процессе с гидроокисью марганца:



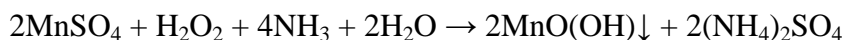
Однако при попытке реализации этой схемы выяснилось, что вторая реакция идет очень медленно даже при нагревании, делая этот процесс бесполезным с практической точки зрения.

Пробовал применить в качестве окислителя бертолетову соль:

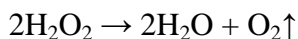


Реакция идет, но также слишком медленно для препаративного использования.

Можно использовать в качестве окислителя перекись водорода. В кислой среде она работает как восстановитель для  $\text{MnO}_2$ , а в щелочной, напротив, окисляет двухвалентный марганец. В [29, стр.1684] в прописи используется 3-кратное по отношению к стехиометрии количество 3%-й перекиси и в качестве щелочи водный аммиак. При этом окисление идет до оксида марганца (III):



Эта реакция требует приличного избытка перекиси, т.к. образующийся диоксид марганца – прекрасный катализатор разложения перекиси на воду и кислород:



Я пробовал модификацию этой реакции с использованием гидроокиси натрия. По аналогии в первом приближении можно записать так:

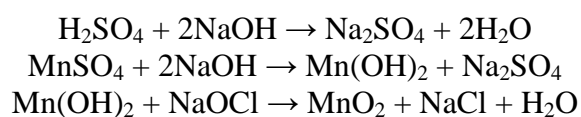


В отличие от оригинальной прописи я добавлял порциями кислый раствор сульфата марганца, полученный из 8.03 г  $\text{MnO}_2$ , к смеси водной щелочи с 2-кратным избытком 3%-й перекиси водорода. После чего добавлял еще такое же количество перекиси. После сушки осадок весил 9.94 г, причем

окислительная активность в пересчете на  $\text{MnO}_2$  составила 59% (определялась йодометрическим титрованием, см. главу 4.3.5). Если бы реакция полностью шла в соответствии с уравнением выше, то осадок должен был весить около 8 г и его окислительная активность должна была быть порядка 50%. Исходя из этого можно предположить, что реакция окисления идет дальше, давая 4-валентный марганец, и конечный продукт состоит из каких-то гидроксоформ 3- и 4-валентного марганца и их натриевых солей.

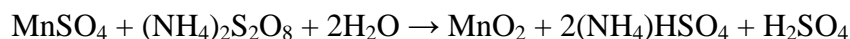
Основным недостатком этой реакции является необходимость использования большого избытка перекиси. Кроме того, нужно иметь в виду, что полученный продукт обладает высокой насыпной плотностью и пригоден для изготовления перманганата калия только методом сплавления с хлоратом калия, исключая возможность использования вместо него селитры (см. главу 3.9).

В конечном итоге из практических методов окисления 2-валентного марганца я выбрал два. Первый – это окисление водным раствором гипохлорита натрия. Кислый раствор сульфата марганца (II) вливается в раствор гипохлорита, содержащий требуемое количество щелочи:

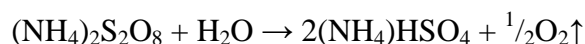


Последняя реакция весьма условная. Вероятно, будут образовываться оксосоединения 3-валентного марганца, а также соли с составами  $\text{Na}_2\text{MnO}_3$ ,  $\text{MnMnO}_3$  и др. (см. например [30, стр.402]). Полученный продукт обладает высокой насыпной плотностью и пригоден для изготовления перманганата калия только методом сплавления с хлоратом калия. Это, вероятно, характерная черта продуктов реакций окисления 2-валентного марганца, протекающих в щелочной среде.

Второй метод – окисление персульфатом аммония:



Реакция проходит при нагревании. В качестве побочной реакции здесь проходит разложение персульфата с выделением кислорода [31]:



Персульфат аммония широко используется для травления печатных плат. Собственно, это хорошо доступный в бытовом отношении реактив. Полученный в результате данной реакции продукт обладает низкой насыпной удельной плотностью и с успехом может применяться для получения перманганата калия сплавлением как с перхлоратом, так и с нитратом калия.

### 3.9.4 Экспериментальная часть

#### Эксперимент 1. Выделение перманганата калия из антисептика, содержащего 40% $\text{KMnO}_4$

**Надпись на этикетке: "Антисептик  $\text{KMnO}_4$ , Марганцовка, Перманганат калия, масса 10 г, Состав: перманганат калия 40%". Упаковка: пластиковый пакетик.**

**Масса содержимого была 10.43 г. На вид черные кристаллы вперемешку с коричневым наполнителем. Содержимое смешивалось со 100 мл воды и нагревалось почти до кипения. Полученная смесь фильтровалась через бумажный фильтр на конусной воронке. Фильтр промывался небольшим количест-**

вом воды (около 15 мл). Фильтрат упаривался до появления кристаллической корки на поверхности и охлаждался до комнатной температуры. После отстаивания в течение 1 часа при комнатной температуре выпавшее кристаллическое вещество отфильтровывалось на крупнопористом фильтре Шотта, промывалось на фильтре двумя небольшими порциями воды и сушилось на воздухе при комнатной температуре. Масса полученного вещества 3.56 г. Чистота 99.2%.

### Эксперимент 2. Подготовка электролитной массы от батареек

Использовались батарейки "Panasonic D-R20BE". Надпись на этикетке: "Panasonic D-R20BE, Size XL-1.5V, General Purpose, Zinc Carbon, 0% Hg added".

Из 10 батареек извлекалась электролитная масса<sup>1</sup>. Общий вес 601 г. Масса помещалась в пластиковую бутылку объемом 5 л<sup>2</sup>, заливалась 4 л воды и тщательно взбалтывалась. После отстаивания (12 часов) водный слой по мере возможности декантировался и отбрасывался. Остаток занимал около четверти от начального объема. Снова заливалась вода. Процедура повторялась в сумме 4 раза. После последней декантации бутылку горизонтально обрезают так, чтобы уровень смеси был сантиметра на три ниже уровня обреза. Полученная "чаша" оставлялась сушиться на воздухе. Для ускорения сушки можно применить фен с горячим воздухом. Сушка велась до рассыпчатого состояния, после чего производилось досушивание в духовке на противне при 250°C в течение 1 часа. Масса остатка 298 г. Приблизительный состав массы: 70% пиролюзита и 30% нерастворимых примесей (углерод). Эта масса непосредственно использовалась для получения растворов сульфата марганца.

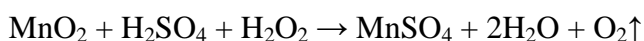
#### Примечания

<sup>1</sup> Очень сильно пачкается. Работать в перчатках. Место работы должно быть с запасом закрыто листами бумаги. Под рукой пакет для мусора. При попадании на предметы интерьера отмывается плохо (использовать мыльные растворы). При попадании на одежду практически не отстирывается.

<sup>2</sup> Ручки у пластиковых бутылей ненадежны! Может оторваться в неподходящий момент, когда крышка у бутылки будет открыта. И тогда будет хорошо, совсем хорошо...

### Эксперимент 3. Получение $MnO_2$ . Перекись водорода - гипохлорит натрия

Сульфат марганца (II)



В эмалированную кастрюлю объемом 3 литра помещалось 500 мл аптечной 3%-й перекиси водорода. Небольшой струйкой при перемешивании добавлялось 150 г 36%-й серной кислоты (электролит для автомобильных аккумуляторов)<sup>1</sup>. К полученному раствору небольшими порциями при перемешивании добавлялось 55 г подготовленной (**Эксперимент 2**) электролитной массы от батареек. При этом наблюдалось обильное пенообразование. После добавления полученная смесь отстаивалась до осаждения осадка, после чего фильтровалась, стараясь не взмучивать смесь, через складчатый бумажный

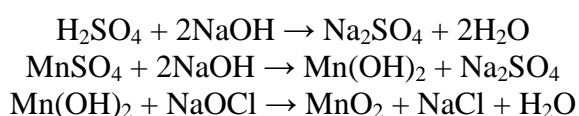
фильтр относительно большого диаметра<sup>2</sup>. Осадок на фильтре не промывался и не отжимался (чтобы не усложнять работу). Объем фильтрата 510 мл. Полученный грязно-розоватый фильтрат отстаивался 12 часов. За это время взвесь оседала на дно. Получался практически прозрачный фильтрат розового цвета. В случае необходимости сульфат марганца можно выделить в кристаллическом виде используя методику **Эксперимента 9**.

#### Примечания

<sup>1</sup> Для большего объема реакционной смеси следует использовать кастрюлю большего размера.

<sup>2</sup> Было использовано 2 фильтра, т.к. первый по мере фильтрации забился.

#### Оксид марганца (IV)



В эмалированную кастрюлю объемом 3 литра помещалось 2 литра "Белизны" с концентрацией гипохлорита 2.2%. Добавлялся охлажденный до комнатной температуры раствор 45 г NaOH <sup>1</sup> в 100 мл воды. При перемешивании тонкой струйкой добавлялся раствор сульфата марганца, полученный в предыдущей стадии. Сразу выпадал черно-коричневый осадок. Смесь оставлялась в открытой кастрюле на отстаивание. Через 48 часов смесь нагревалась до кипения, охлаждалась до комнатной температуры и фильтровалась на воронке Бюхнера<sup>2</sup>. Осадок ресуспензировался в воде объемом около 500 мл. Снова отфильтровывался на воронке Бюхнера. Процедура повторялась еще раз. Осадок сушился 2 часа при 100°C и затем еще 1 час при 250°C <sup>3</sup>. Получилось твердое черное вещество массой 35.22 г. Окислительная активность полученного вещества в пересчете на MnO<sub>2</sub> 69.4%. Удельная насыпная плотность 1.25 г/см<sup>3</sup>.

#### Примечания

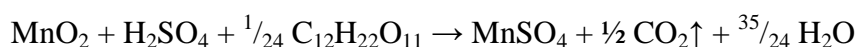
<sup>1</sup> Соответствует (с точки зрения нейтрализации) количеству серной кислоты, использовавшемуся в первой стадии.

<sup>2</sup> Фильтрация проходит медленно, фильтр постепенно забивается. Пришлось 3 раза заменять фильтр. Менять фильтр нужно очень осторожно: почерневшая бумага легко ломается, загрязняя осадок.

<sup>3</sup> По мере подсыхания осадок необходимо как можно тщательнее измельчать, иначе получатся крупные куски, которые далее сложно истираются в ступке.

### Эксперимент 4. Получение MnO<sub>2</sub>. Сахароза-персульфат аммония

#### Сульфат марганца (II)



В эмалированную кастрюлю объемом 3 литра помещалось 250 г 36%-й серной кислоты (электролит для автомобильных аккумуляторов), 100 г подготовленной электролитной массы от батареек (**Эксперимент 2**) и раствор 20

г сахара в 300 мл воды. Смесь нагревалась на конфорке. При температуре около 70°C начиналось газовыделение<sup>1</sup>. Смесь постепенно нагревалась до кипения. Всего нагрев продолжается 1.5 часа. Если начиналось сильное пенообразование, кастрюля временно снималась с нагревателя. По мере выкипания добавлялась вода, чтобы смесь не становилась слишком густой. Нагрев велся на малом огне<sup>2</sup> при периодическом перемешивании, чтобы избежать пригорания ко дну кастрюли<sup>3</sup>. Полученная смесь разбавлялась 1 литром воды, отстаивалась и фильтровалась через складчатый бумажный фильтр, стараясь, чтобы осадок не взмучивался. Осадок суспензировался в 500 мл воды, отстаивался, после чего снова отфильтровывался<sup>4</sup>. Объединенные фильтраты упаривались до суммарного объема 600 мл.

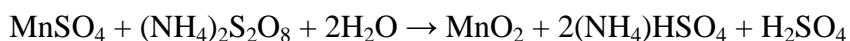
#### Примечания

<sup>1</sup> Сильный неприятный раздражающий запах. Требуется тяга.

<sup>2</sup> Не самый худший вариант – кипящая водяная баня.

<sup>3</sup> Если часть смеси пригорела, кастрюлю следует очищать, не дожидаясь пока нагар высохнет.

#### Оксид марганца (IV)



Полученный в предыдущей стадии раствор сульфата марганца (600 мл) помещался в эмалированную кастрюлю объемом 3 литра. Раствор нейтрализовался раствором NaOH (примерно 30%-м) до слабокислой реакции по универсальной индикаторной бумаге (всего потребовалось 10 г в пересчете на NaOH). К раствору добавлялось 250 г персульфата аммония. Объем смеси доводился водой примерно до 800 мл. Смесь нагревалась при периодическом перемешивании. При 60°C появлялись мелкие пузырьки, а начиная со 100°C начиналось активное газовыделения (крупные пузырьки). В этот момент кастрюля снималась с нагревателя. Самостоятельное кипение продолжалось около 5 минут, после чего смесь охлаждалась в бане с холодной водой до комнатной температуры (перед добавлением щелочи охлаждать обязательно!). Полученная смесь снова нейтрализовалась крепким раствором NaOH до слабокислой реакции по универсальной индикаторной бумаге<sup>1</sup> (в моем случае для нейтрализации потребовалось 124 г NaOH). Добавлялось еще 150 г персульфата аммония и 500 мл воды. Смесь нагревалась до сильного газовыделения, затем дополнительно выдерживалась при несильном кипении еще 40 минут, после чего помещалась в лабораторный стакан. Объем смеси около 1100 мл. После отстаивания верхний слой жидкости декантировался как можно более тщательно с осадка. Добавлялась вода до объема 1100 мл, смесь перемешивалась, отстаивалась и жидкая фаза снова декантировалась. Эта промывка выполнялась до нейтральной реакции водной фазы – в моем случае потребовалось четыре таких промывки. После последней декантации осадок отфильтровывался на воронке Бюхнера, сушился 2 часа при 120°C (измельчался по мере возможности после одного часа и затем тщательно измельчался после второго часа) и 1 час при 250°C. Получился черный рыхлый порошок массой 52.23 г. Окислительная активность полученного вещества в пересчете на MnO<sub>2</sub> 81.4%. Удельная насыпная плотность 0.36 г/см<sup>3</sup>.

## Примечания

<sup>1</sup> Добавление вести при перемешивании, постепенно – тонкой струйкой.

**Эксперимент 5. Получение перманганата калия. Расплав  $\text{KClO}_3\text{:KOH}$** 

система  $\text{KClO}_3\text{:KOH:MnO}_2 = 4\text{:}10\text{:}4$

нагреватель: спиртовка

В стальной тигель<sup>1</sup> помещалось 10.03 г KOH и 4.02 г  $\text{KClO}_3$ . Смесь нагревалась на спиртовке<sup>2</sup> до получения прозрачного расплава и выдерживалась в таком состоянии еще около 1 минуты. В одну порцию<sup>3</sup> добавлялось 4.98 г  $\text{MnO}_2$  (81.4%-го)<sup>4</sup>. Смесь быстро перемешивалась шпателем до затвердения в порошкообразную массу. На это ушло около 1 минуты<sup>5</sup>. Полученная масса прижималась для лучшего теплообмена ко дну тигля с помощью стальной столовой ложки. Тигель накрывался фарфоровой крышкой<sup>6</sup> и выдерживался при нагреве 30 минут. После этого смесь тщательно перемешивалась шпателем, снова уплотнялась ложкой и оставлялась в закрытом тигле при нагреве еще 20 минут. Тигель охлаждался, полученная масса измельчалась. Вещество темно-зеленого цвета помещалось в стакан емкостью 600 мл. Остаток из тигля вымывался тремя порциями по 50 мл воды при нагреве до кипения. Экстракты выливались в тот же стакан. Цвет водной фазы темно-зеленый, постепенно переходит в фиолетовый. Полученная смесь нагревалась до несильного кипения и при перемешивании<sup>7</sup> через нее пропускался ток углекислого газа, полученный из 50 г  $\text{NaHCO}_3$ <sup>8</sup>. Время пропускания составила 14 минут. Горячая смесь фильтровалась через мелкопористый фильтр Шотта в колбу объемом 500 мл<sup>9</sup>. Фильтрация под вакуумом водоструйного насоса заняла 14 минут. Осадок промывался на фильтре двумя порциями горячей воды. Фильтраты объединялись (раствор темно-малинового цвета) и упаривались в стакане объемом 400 мл до появления кристаллов на поверхности упариваемого раствора. Масса получившегося раствора 40.5 г. Раствор охлаждался до 2-3°C<sup>10</sup>, выпавшая кристаллическая масса отфильтровывалась на фильтре Шотта, промывалась двумя порциями ледяной воды и сушилась 1 час при 100°C. Масса полученного почти черного мелкокристаллического вещества 2.82 г. Чистота 97.1%. В маточном фильтрате осталось 0.675 г  $\text{KMnO}_4$ . Таким образом, коэффициент реакции составил 0.84<sup>11</sup>. Коэффициент выделения 0.80<sup>12</sup>.

## Примечания

<sup>1</sup> В качестве тигля использовалась стальная сахарница объемом 360 мл по форме напоминающая усеченный сверху и снизу шар диаметром 94 мм, толщина стенок 0.8, диаметр дна 55 мм, масса 117 г.

<sup>2</sup> Фитиль спиртовки должен быть свежий, не забитый. Смесь должна полностью расплавиться не более чем за 5 минут.

<sup>3</sup> При увеличении загрузок добавлять следует порциями при тщательном перемешивании. Однако добавление вести по возможности быстро.

<sup>4</sup> Использовался препарат, полученный через персульфат (см. **Эксперимент 4**), с окислительной активностью в пересчете на  $\text{MnO}_2$  81.4%.

<sup>5</sup> В это время смесь кипит и выделяет черный дым. Маска! Респиратор! Перчатки!

<sup>6</sup> Просто фарфоровая пластина или чашечка подходящего размера.

<sup>7</sup> Без перемешивания смесь кипит с сильными толчками (из-за осадка), которые могут выбросить часть смеси за пределы стакана.

<sup>8</sup> Углекислый газ получался следующим образом. В колбу объемом 500 мл помещалось 50 г  $\text{NaHCO}_3$  и 60 мл воды. Колба взбалтывалась до получения суспензии и закрывалась насадкой с газоотводной трубкой и капельной воронкой, заполненной 60 мл 36%-й серной кислотой (электrolитом для автомобильных аккумуляторов). Добавление по каплям. Время добавления 10-15 минут.

<sup>9</sup> Фильтрация шла под вакуумом водоструйного насоса, при этом из-за наличия в смеси растворенного углекислого газа она периодически вскипала. В эти моменты требовалось на время впускать в колбу воздух, чтобы часть фильтрата не перебросило в шланг насоса.

<sup>10</sup> Для упрощения этой процедуры в морозильник помещаются два одинаковых стакана, закрытые сверху полиэтиленовой пленкой – один с маточником и другой с чистой водой для последующих промывок. Охлаждение ведется до появления тонкого слоя льда на чистой воде.

$$^{11} (2.82 * 0.971 + 0.675) / (4.98 * 0.814) \approx 0.84$$

$$^{12} 2.82 * 0.971 / (2.82 * 0.971 + 0.675) \approx 0.80$$

### **Эксперимент 6. Получение перманганата калия. Расплав $\text{KClO}_3\text{:NaOH}$**

система  $\text{KClO}_3\text{:NaOH:MnO}_2 = 4.1\text{:}10\text{:}5.6$

нагреватель: электроплита

На разогретую электроплиту<sup>1</sup> помещался стальной тигель<sup>2</sup>. В тигель помещалось 10.16 г  $\text{NaOH}$  и 4.08 г  $\text{KClO}_3$ . Смесь нагревалась до плавления смеси. После достижения температуры  $430^\circ\text{C}$  смесь начала активно пениться (мелкие пузырьки), при этом температура поверхности плиты была  $660^\circ\text{C}$ . В одну порцию<sup>3</sup> было добавлено 8.0 г  $\text{MnO}_2$  (69.4%-го)<sup>4</sup>. Происходила бурная реакция, в течение которой смесь тщательно перемешивалась шпателем<sup>5</sup>. Через 2 минуты реакция стихла, но смесь продолжала еще "шипеть". Продолжая нагрев, смесь отстаивалась 4 минуты, снова перемешивалась и утрамбовывалась. Еще через 6 минут температура поверхности смеси достигла  $480^\circ\text{C}$ , а температура поверхности плиты  $700^\circ\text{C}$ . После этого тигель снимался с нагревателя, смесь перемешивалась до затвердения. Вещество помещалось в стакан емкостью 600 мл. Остаток из тигля вымывался тремя порциями по 50 мл воды при нагреве до кипения. Экстракты выливались в тот же стакан. Полученная смесь нагревалась до несильного кипения, и при перемешивании через нее пропускался ток углекислого газа, полученный из 50 г  $\text{NaHCO}_3$  <sup>6</sup>. Время пропускания составило 13 минут. Смесь снималась с нагревателя и к ней добавлялся раствор 8.05 г  $\text{K}_2\text{CO}_3$  <sup>7</sup> в 20 мл воды. Смесь перемешивалась и к ней добавлялся раствор 18.3 г  $\text{CaCl}_2$  <sup>7</sup> в 50 мл воды. Смесь снова перемешивалась до появления и последующего исчезновения желеобразной массы. Смесь нагревалась кратковременно до  $100^\circ\text{C}$  <sup>8</sup>, охлаждалась до  $70^\circ\text{C}$  и фильтровалась на воронке Бюхнера. Осадок на фильтре трижды промывался водой без взмучивания. Объединенные фильтраты упаривались до появления тонкого слоя кристаллов на поверхности. Масса получившегося раствора 70.5 г. Раствор охлаждался до  $2\text{--}3^\circ\text{C}$ , выпавшая кристаллическая масса отфильтровывалась на фильтре Шотта, промывалась двумя порциями ледяной воды и сушилась 1 час при  $100^\circ\text{C}$ . Масса полученного вещества 2.15 г. Чистота 97.6%. В маточном фильтрате осталось 0.993 г  $\text{KMnO}_4$ . Коэффициент реакции 0.56. Коэффициент выделения 0.67.

## Примечания

<sup>1</sup> Мощность 1.5 кВт (см. *параграф "Источники нагрева, температура проведения реакции" главы 3.9*).

<sup>2</sup> См. *примечание 1 к Эксперименту 5*.

<sup>3</sup> См. *примечание 3 к Эксперименту 5*.

<sup>4</sup> Использовался препарат, полученный через гипохлорит (см. *Эксперимент 3*) с окислительной активностью в пересчете на  $\text{MnO}_2$  69.4%.

<sup>5</sup> См. *примечание 5 к Эксперименту 5*.

<sup>6</sup> См. *примечания 7 и 8 к Эксперименту 5*.

<sup>7</sup> Перед взвешиванием нужно быть уверенным в безводности поташа и хлорида кальция. Для этого перед проведением синтеза требуется просушить их в течение 1 часа при 250-300°C.

<sup>8</sup> Требуется для перевода гидрокарбоната в карбонат.

### Эксперимент 7. Получение перманганата калия. Расплав $\text{KNO}_3:\text{KOH}$

система  $\text{KNO}_3:\text{KOH}:\text{MnO}_2 = 5:10:5.7$

нагреватель: спиртовка

Эксперимент проводился аналогично *Эксперименту 1*.

Количества реагентов:

$\text{KNO}_3$  5.04 г

$\text{KOH}$  10.03 г

$\text{MnO}_2$  6.99 г (81.4%-й)

Использовался оксид марганца, полученный через персульфат, окислительная активность 81.4%. После упаривания фильтрата до появления кристаллов на поверхности масса маточного раствора составляла 56.3 г. Раствор охлаждался до 2-3°C. Выпавший осадок отфильтровывалась на фильтре Шотта и промывался двумя порциями ледяной воды, при этом удалялось сравнительно большое количество балластных легкорастворимых солей, выпавших в осадок. Осадок сушилась 1 час при 100°C. Масса полученного вещества 3.47 г. Чистота 98.5%. В маточном фильтрате осталось 1.025 г  $\text{KMnO}_4$ . Коэффициент реакции 0.78. Коэффициент выделения 0.77.

### Эксперимент 8. Получение перманганата калия. Расплав $\text{KNO}_3:\text{NaOH}$

система  $\text{KNO}_3:\text{NaOH}:\text{MnO}_2 = 5:10:5.6$

нагреватель: спиртовка

Первая часть эксперимента – до получения насыщенного углекислым газом раствора – проводилась аналогично *Эксперименту 1*.

Количества реагентов:

$\text{KNO}_3$  5.03 г

$\text{NaOH}$  9.99 г

$\text{MnO}_2$  6.90 г (персульфатный, 81.4%-й)

Далее обработка велась аналогично *Эксперименту 2*. Использовалось 8.00 г  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и 18.0 г  $\text{CaCl}_2$ .

После упаривания фильтрата до появления кристаллов на поверхности масса маточного раствора составляла 69.5 г. После стандартной обработки получилось 2.01 г перманганата калия. Чистота 98.3%. В маточном фильт-

рате осталось 0.572 г  $\text{KMnO}_4$ . Коэффициент реакции 0.45. Коэффициент выделения 0.77.

### Эксперимент 8. Регенерация $\text{MnO}_2$

Если используется осадок, содержащий мел (т.е. от синтезов перманганата, где в качестве щелочи использовался  $\text{NaOH}$ ), то его предварительно обрабатывают 25%-й уксусной кислотой из расчета на 1 г сухого осадка 5 г 25%-й уксусной кислоты. После окончания выделения углекислого газа смесь фильтруется и осадок промывается водой.

Осадок, оставшийся от ряда экспериментов по получению перманганата, массой 76.61 г помещался в 120 мл 36%-й серной кислоты (электролит для автомобильных аккумуляторов). Смесь перемешивалась при температуре кипения в течение 5 минут. Добавлялось 200 мл воды, смесь снова нагревалась до кипения при перемешивании, охлаждалась. Осадок отфильтровывался на воронке Бюхнера и промывался на фильтре водой до нейтральной реакции (потребовалось 1.2 л воды). Осадок сушился 1 час при  $100^\circ\text{C}$  и еще 1 час при  $150^\circ\text{C}$ . Выход 55.57 г. Окислительная активность полученного вещества в пересчете на  $\text{MnO}_2$  84.7%. Удельная насыпная плотность около  $0.5 \text{ г/см}^3$ .

### Эксперимент 9. Выделение кристаллического сульфата марганца (II)

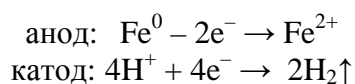
Раствор сульфата марганца получался из 50.04 г 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 15.22 г 36%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 4.49 г коммерческого  $\text{MnO}_2$  (концентрация 91%) по методике, описанной в **Эксперименте 3**. После фильтрации масса раствора составила 76 г. 38.6 г этого раствора помещалось в стакан объемом 100 мл. Раствор упаривался до начала выпадения кристаллов и появления бросков из-за перегрева жидкости на дне стакана. Объем жидкости при этом был порядка 5 мл. Полученная смесь охлаждалась до комнатной температуры холодной водой. Добавлялся этанол до суммарного уровня 20 мл. Смесь тщательно перемешивалась. Верхний слой (пожелтел) декантировался (объем 13 мл) по мере возможности, нижний слой – белая сиропообразная масса. Снова добавлялся этанол до уровня 20 мл, смесь тщательно перемешивалась и взбалтывалась. Быстро образовывался кристаллический осадок. Смесь отстаивалась 1 час, фильтровалась через фильтр Шотта. В спирте от первой декантации выпало немного кристаллического вещества, которое соединялось с основным. Осадок на фильтре тщательно промывался спиртом, после чего сушился на воздухе. Масса полученного белого кристаллического вещества 4.71 г, что примерно соответствует составу  $\text{MnSO}_4 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ . После сушки на воздухе при комнатной температуре в течение 12 часов масса уменьшилась до 4.39 г, что соответствует составу  $\text{MnSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Сушка 1 час при  $100^\circ\text{C}$  дала продукт состава  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Безводный продукт получился после сушки в течение 1 часа при  $350^\circ\text{C}$ . Масса безводного продукта составила 3.32 г (98.1% по перекиси).

## 3.10 Железо

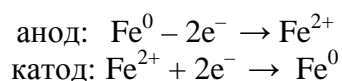
### 3.10.1 Получение электрохимически восстановленного железа

Электрохимически восстановленное железо может использоваться для получения кетона из соответствующего нитропропена. Однако процесс его получения более трудоемкий, чем процесс получения химически восстановленного железа из хлорного железа и алюминиевой фольги. Единственное его преимущество в рамках данного практикума проявляется в случае, если хлорное железо по каким-либо причинам недоступно.

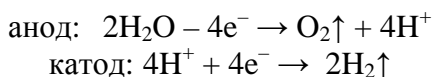
В результате электролиза происходит перенос железа с железного анода на угольный катод, на котором железо осаждается в виде рыхлого шлама. В качестве электролита можно использовать растворы солей железа, например, хлорида или сульфата, однако проще всего использовать разбавленную серную кислоту – электролит для автомобильных аккумуляторов. При использовании в качестве электролита серной кислоты время электролиза возрастает из-за того, что электролиз проходит в две стадии. Первая стадия – это растворение железа с выделением водорода на катоде:



После того как большая часть серной кислоты перейдет в сульфат железа, начинается перенос железа с анода на катод:



при этом в небольшой степени происходят побочные реакции:



**В качестве катода использовались 5 графитовых стержней от солевых угольно-цинковых батареек типоразмера "D". В качестве анода – 25 железных гвоздей распределенных в 5 связок по 5 штук каждая. Гвозди связывались около шляпок толстой медной проволокой<sup>1</sup>. Масса каждого гвоздя около 2 г. Точная масса гвоздей 49.46 г. Электролит: смесь 50 мл 36%-й серной кислоты и 250 мл воды. В качестве электролизера использовался стакан объемом 600 мл. Конструкция электролизера подробно описана в главе 3.8.1.1. Напряжение источника питания 12 вольт. Предельный ток устанавливался на уровне 10 ампер. Вначале происходило бурное выделение водорода на катоде, схема находилась в режиме стабилизации по току. Затем происходило значительное снижение выделения газа на катоде, и схема выходила из режима стабилизации по току, т.е. на ячейке максимальное напряжение – около 12 вольт. Ток постепенно снижался до 4 ампер. Электролиз проводился в течение 4 часов 20 минут. За это время через электролизер прошел заряд 30.3 ампер-часов. Жидкая фаза декантировалась с тяжелого железного шлама<sup>2</sup>. Шлам промывался водой и сушился на воздухе, давая в остатке 14.48 г железного порошка (78% по току<sup>3</sup>). Порошок состоит из частиц железа разного размера, попадают даже тонкие иглы длиной до 5 мм. На воздухе порошок покрыт слоем ржавчины и, таким образом, имеет цвет ржавчины. Хранить его стоит в плотно закрытой банке, в любом случае оберегая от влаги.**

**Расход гвоздей составил 31.43 г.**

### Примечания

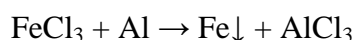
<sup>1</sup> Металлическая стяжка не должна касаться электролита, т.к. может раствориться и связка рассыплется.

<sup>2</sup> Для удержания шлама на дне можно использовать магнит с обратной стороны стакана.

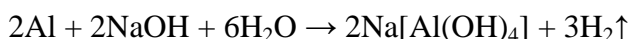
<sup>3</sup> Выделению 14.48 г железа соответствует прохождение заряда 13.9 ампер-часов. Общий заряд составил 30.3 ампер-часов. Из них теоретически 12.5 ампер-часов затрачивается на образование сульфата железа (первая стадия электролиза), остаток 17.8 ампер-часов – для переноса железа. Выход считается по последней цифре, т.е.  $13.9 / 17.8 * 100\% \approx 78\%$ .

### 3.10.2 Получение химически восстановленного железа

В качестве предшественника для получения химически восстановленного железа удобно использовать хлорид железа(III) или в бытовом наименовании "хлорное железо" – широко распространенный реактив для травления печатных плат. Восстановление производится алюминиевой фольгой:



Алюминий используется в избытке, избыток алюминия отделяется от выпавшего железа с помощью щелочи:



Хлорное железо поступает в продажу фактически в трех товарных формах: в виде гексагидрата  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , в безводном виде и без уточнения состава. Качество препарата зависит от времени и условий хранения, равно как и от прихотей производителя, в результате которых в хлорном железе могут появляться разные примеси, полезность которых находится под вопросом. Все продажные препараты можно использовать для получения железа. Однако ради справедливости стоит заметить, что оказавшийся у меня препарат безводного хлорного железа для травления плат оказался по результатам титрования практически чистым, возможно с небольшой (несколько процентов) примесью  $\text{FeCl}_2$ .

Выход в реакции в небольшой степени зависит от избытка применяемого для восстановления алюминия. Так при использовании 4 грамм алюминия на 18 г безводного  $\text{FeCl}_3$  выход железа 76%. При увеличении количества алюминия до 7 грамм выход увеличивается до 82%.

**В стакан объемом 400 мл помещается 17.98 г безводного  $\text{FeCl}_3$ . Добавлялось 70 мл воды и смесь перемешивалась до полного растворения хлорида железа<sup>1</sup>. Под тягой<sup>2</sup> при перемешивании стеклянной палочкой к раствору хлорного железа добавлялось 7.0 г <sup>3</sup> измельченной алюминиевой фольги<sup>4</sup> порциями по 0.4-0.5 г. Добавление каждой следующей порции производилось после того, как предыдущая полностью прореагирует<sup>5</sup>. В конце получалась вязкая серая масса, которая отстаивалась 10 минут. Далее добавлялось 30 мл воды, смесь перемешивалась и отстаивалась еще 20 минут. Жидкая фаза сливалась, при этом железный шлам удерживался на дне магнитом, размещенным с внешней стороны стакана. Шлам промывался двумя порциями воды по 100 мл каждая. К шламу добавлялся раствор 3 г NaOH в 30 мл воды. Смесь отстаивалась 30 минут при периодическом перемешивании. Жидкая фаза сливалась, шлам промывался двумя порциями воды по 100 мл. К остатку добавлялось 100 мл воды и 1 мл 70% уксусной кислоты (пищевая уксусная эссенция). Смесь перемешивалась и отстаивалась 1 минуту. Жидкая**

фаза сливалась, шлам промывался двумя порциями воды по 100 мл. Остаток сушился 1 час при 100°C. Выход 5.08 г (82.0%). Хранить полученный препарат следует в герметичной таре для защиты от воздействия влаги воздуха.

### Примечания

<sup>1</sup> В некоторых экземплярах коммерческого хлорного железа присутствует наполнитель в виде крупнокристаллического бесцветного вещества. Хлорное железо растворяется довольно быстро, бесцветное кристаллическое вещество при этом оседает на дне. Дождаться растворения этих кристаллов не стоит – раствор хлорного железа следует с них слить.

<sup>2</sup> Работать следует в респираторе.

<sup>3</sup> Снижение количества фольги до 4 грамм (т.е. примерно на 40%) приводит к снижению выхода до 76% (т.е. на 6%).

<sup>4</sup> Использовалась пищевая алюминиевая фольга толщиной 9 мкм.

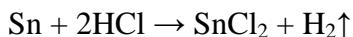
<sup>5</sup> Реакция экзотермическая и довольно бурная, однако принудительно охлаждать смесь или делать большие промежутки между добавлением порций алюминия не рекомендуется: это может привести к сильному замедлению хода реакции. Если это все же произошло, следует подогреть смесь до возобновления бурного хода взаимодействия.

## 3.11 Дополнительные реактивы

### 3.11.1 Хлорид олова (II)

Олово – коммерчески доступный в бытовом отношении металл. Как правило, продается в виде гранул.

Хлорид олова получается при растворении олова в концентрированной соляной кислоте:



Для ускорения протекания реакции желательно использовать олово в виде тонкой проволоки или фольги. Если исходное олово имеет вид гранул, то можно расплющить и измельчить.

Исходное олово в виде гранул подплющивались плоскогубцами и измельчались кусачками. В круглодонную колбу объемом 100 мл помещалось 7.39 г (62.2 ммоль) измельченного олова. Добавлялось 18.00 г конц. соляной кислоты. Устанавливался обратный холодильник. Установка помещалась под тягу. Колба нагревалась на масляной бане с температурой 115-120°C в течение 4 часов. Жидкость декантировалась с осадка. Масса осадка 2.91 г. К осадку добавлялось 12.34 г конц. соляной кислоты и смесь нагревалась с обратным холодильником еще 3 часа. Жидкая фаза декантировалась и объединялась с предыдущей. Масса остатка 0.85 г.

Объединенные жидкие фазы упаривались в открытом стакане при нагреве на конфорке под тягой. Упаривание велось до образования тонкой пленки на поверхности жидкости. Смесь охлаждалась холодной водой и далее в закрытом стакане в холодильнике. Смесь полностью затвердела в белую массу, после чего снова нагревалась до комнатной температуры. Полученная полутвердая масса помещалась на крупнопористый стеклянный фильтр Шотта, фильтровалась при уменьшенном давлении до прекращения стекания капель и дополнительно отжималась, давая белое кристаллическое вещество, которое при раздавливании на фильтровальной бумаге не давало мокрых пятен. Вещество сушилось на воздухе при комнатной температуре до практи-

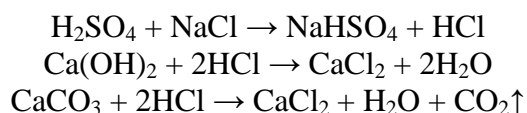
чески полного удаления резкого запаха хлороводорода и еще некоторое время после этого (всего около 2 часов). Масса остатка 4.06 г.

Маточный фильтрат упаривался, давая желтую вязкую жидкость, которая подвергалась обработке аналогичной предыдущей. Второй кроп кристаллов после сушки имел массу 3.22 г. Таким образом, общий выход составил 7.28 г (58% в пересчете на растворившееся олово). Повторными обработками маточника можно получить дополнительное количество вещества. Вещество постепенно деградирует на воздухе, превращаясь в оксосоединения 2- и 4-валентного олова, поэтому хранить его следует в хорошо закрывающейся стеклянной банке.

### 3.11.2 Хлорид кальция

Хлорид кальция – аптечный препарат. Продается в виде 10%-го водного раствора. Можно использовать этот раствор. Если нет доверия к точностям аптечных дозировок, раствор можно выпарить досуха, осадок дополнительно просушить 1 час при 250-300°C или выше.

Также хлористый кальций легко получить, нейтрализуя известью или мелом соляную кислоту, полученную из поваренной соли и электролита для автомобильных аккумуляторов (см. главу 3.3.1):



### 3.11.3 Сульфат магния

Сульфат магния продается в виде удобрения. Также сульфат магния – аптечный препарат. Продается в виде порошка и в виде 25%-го водного раствора. В крайних случаях не составляет труда получить его из строительных смесей, содержащих магнезию (экстракцией разбавленной серной кислотой) или даже из металлического магния, продающегося в виде магниевых анодов, используемых для защиты от коррозии бойлеров. Для получения безводного вещества порошок следует прокалить в лодочке на открытом огне или на сильной электрической конфорке.

### 3.11.4 Сульфат натрия

Сульфат натрия может быть использован в качестве осушителя вместо сульфата магния. Использовать его следует лишь в крайнем случае – если сульфат магния недоступен. Есть указания, что для ряда растворителей (бензол, хлороформ, толуол) сульфат натрия эффективен только для удаления воды в виде эмульсий [32]. Готовится сульфат натрия из аккумуляторной серной кислоты и пищевой соды:

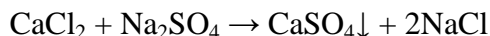


Для использования в качестве осушителя сульфат натрия требуется прокалить (1 час при 250-300°C) для удаления кристаллизационной воды.

### 3.11.5 Сульфат кальция

Безводный сульфат кальция (ангидрит, драйерит) – осушитель, который может быть использован для замены карбоната калия при сушке ацетона. Также его можно использовать для замены сульфата магния. Следует помнить, что у сульфата кальция весьма небольшая впитывающая способность – около 10% от собственного веса.

Водный сульфат кальция (гипс) доступен в бытовом отношении. В случае необходимости его можно получить обменной реакцией растворимых солей кальция (хлорида, ацетата и др.) с сульфатом натрия:



Перед использованием его следует прокалить (1 час при 250-300°C) для удаления кристаллизационной воды

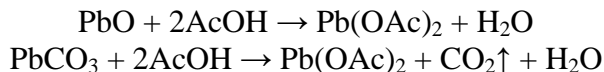
### 3.11.6 Сера

Серу можно купить в некоторых специализированных нехимических магазинах. Для практических целей можно также использовать доступную в садоводческих магазинах серу коллоидную, используемую для защиты растений от вредителей.

**Сера коллоидная из 4 пакетиков по 30 г каждый суспензировалась в 600 мл воды. После отстаивания верхняя часть водной фазы (около половины от общего объема) сливалась. Снова добавлялась вода до 600 мл, смесь тщательно перемешивалась, отстаивалась и снова декантировалась около половины объема. Всего эта процедура выполнялась 7 раз. Осадок отфильтровывался и сушился на воздухе при комнатной температуре. Выход 106 г.**

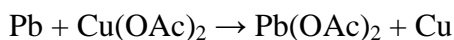
### 3.11.7 Ацетат свинца

Для получения ацетата свинца удобно использовать оксид (II) свинца (свинцовый глет) или карбонат свинца. Оба они довольно легко растворяются в разбавленной уксусной кислоте:

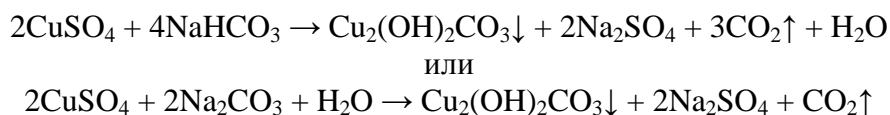


В экспериментах я использовал оксид свинца, оставшийся после получения нитрита сплавлением селитры со свинцом. Чтобы весь полученный ацетат находился в растворе, для растворения каждые 100 г PbO я использовал смесь 80 г 70%-й уксусной кислоты (пищевая уксусная эссенция) и 360 мл воды. Полученный раствор следует профильтровать через бумажный фильтр. Осадок на фильтре после сушки нужно взвесить для вычисления массы окиси свинца перешедшей в раствор.

Еще одним несложным методом получения ацетата свинца является обменная реакция с ацетатом меди (II):



Для получения ацетата меди вначале из медного купороса получаем основной карбонат меди:

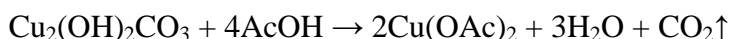


С практической точки зрения вторая реакция более удобная, поскольку выделяется значительно меньше углекислого газа, да и растворимость в воде стиральной соды заметно лучше пищевой (39.7 г на 100 мл при 30°C для Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> против 11.1 г на 100 мл при 30°C для NaHCO<sub>3</sub>), что уменьшает объем реакционных растворов.

На практике 100 г CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O растворяется в 350 мл теплой воды, раствор фильтруется через бумажный фильтр. Отдельно в 250 мл теплой воды растворяется 43 г безводного Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (может

быть получен из пищевой соды в рамках *Эксперимента 5 главы 2.2*, коммерческий препарат должен быть предварительно прокален). Раствор фильтруется. Постепенно при перемешивании второй раствор добавляется к первому в стакане объемом 1 л, следя, чтобы пена не вылезла за край стакана (выделение углекислого газа может начаться не сразу, поэтому после добавления первой порции следует выдержать паузу). Смесь оставляется на 30 минут при периодическом перемешивании, фильтруется на воронке Бюхнера, осадок тщательно (по мере возможности) промывается 1 л теплой воды в 8 порций.

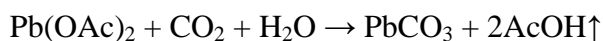
Далее основной карбонат меди переводится в ацетат реакцией с уксусной кислотой:



В этой реакции требуется использовать заведомый избыток (15-25%) уксусной кислоты. Следует иметь в виду, что растворимость ацетата меди в воде составляет 6.9 г на 100 мл при 20°C и 17 г на 100 мл при 100°C. Поэтому для перевода ацетата меди, полученного из 100 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , в раствор при комнатной температуре потребуется в сумме около 1 л воды. Ацетат меди должен быть переведен в раствор полностью, иначе могут остаться включения нерастворившегося основного карбоната меди. Полученный раствор фильтруется (если осадка много, учитываем его массу) и помещается в стакан достаточного объема. Добавляется свинец с избытком 20-50% (100-120 г свинца на 100 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) от теоретического количества и смесь нагревается под тягой при несильном кипении. При этом смесь нужно постепенно упарить до объема около 0.5 л. Если в результате выкипания объем смеси становится менее 0.5 л, добавляем воду. Время растворения свинца зависит от степени его измельчения. Так при использовании в качестве источника свинца каркасной сетки от пластин свинцового аккумулятора (см. главу 3.1.4.2), т.е. фактически проволоки диаметром 1 мм, время растворения составило около двух часов.

В процессе реакции раствор постепенно становится мутным и коричневым от выпадающей меди. Для того чтобы понять насколько полно прошла реакция, реакционную смесь следует профильтровать. Тяжелый осадок свинца нужно тщательно промыть водой, чтобы убрать взвесь меди. Этот свинец добавляется к фильтрату и смесь вновь нагревается до кипения. Если реакция прошла практически полностью, то фильтрат должен быть лишь светло-зеленым и при дальнейшем его нагревании со свинцом не должен в ощутимом количестве осаждать медь. Для уверенности можно нагревать смесь еще полчаса-час. Полного обесцвечивания раствора может не произойти. Полученный раствор фильтруется от избытка свинца.

Для получения губчатого свинца полученные растворы ацетата свинца можно использовать без упаривания. Если вещество выделяется в твердом виде, следует хранить его в плотно закрывающейся стеклянной банке. При доступе воздуха ацетат свинца может постепенно переходить в карбонат:



### **Эксперимент 1. Получения ацетата свинца из оксида свинца (II)**

**В стакан объемом 150 мл помещалось 30.65 г  $\text{PbO}$ . Добавлялась смесь 24.57 г уксусной эссенции и 110.30 г воды. Полученная смесь нагревалась на конфорке до температуры примерно 60°C и периодически перемешивалась. Основная часть оксида свинца растворилась за 12 минут. Смесь выдерживалась в тех же условиях еще 20 минут и фильтровалась на воронке Бюхнера. Осадок серого цвета на фильтре после сушки весил 0.862 г. Осадок не растворялся в уксусной кислоте. Фильтрат – прозрачный раствор желтого цвета практически без запаха уксусной кислоты.**

Фильтрат помещался в стакан объемом 600 мл и упаривался феном при дополнительном нагреве на конфорке. С уменьшением объема оставшейся жидкости нагрев с помощью конфорки уменьшался, под конец упаривание шло только феном (выше 200°C начинается разложение ацетата!). Вся процедура заняла около одного часа. Остаток – ярко-желтое вязкое масло охлаждалось холодной водой и примерно через минуту закристаллизовалось в светло-желтое вещество массой 52.42 г. Вещество еще немного влажное.

50.7 г полученного вещества дополнительно сушилось на воздухе при температуре 20°C и относительной влажности около 25% в течение суток. Остаток 47.57 г, что соответствует примерному составу  $\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 2.4\text{H}_2\text{O}$ . При дополнительной сушке в течение суток в тех же условиях состав изменится до  $\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ .

---

## 4. Аналитические исследования

Подробно останавливаться на технике титрования кислот и щелочей, ввиду тривиальности задачи, не буду. Несколько слов по поводу индикаторов. При отсутствии кислотно-основных индикаторов в крайнем случае можно пользоваться универсальной индикаторной бумагой – вещь вполне доступной вне специализированных химических магазинов. Это не вполне удобно, но проблему титрования решает. Существует достаточно большое количество растений, из которых несложно выделить подходящие индикаторы. Можно использовать соки от краснокочанной капусты, черной смородины, черноплодной рябины или крепкие спиртовые экстракты, например, листьев шиповника или куркумы (содержит куркумин, переход цвета при pH 7.4-9.2). Если интересно, ряд кислотно-основных индикаторов можно синтезировать в бытовых условиях, например, фенолфталеин, феноловый красный, розоловую кислоту, пара- и орто-нитрофенолы, и другие.

Для титрования необходимо иметь некий референсный, калибровочный раствор щелочи или кислоты с точно известной концентрацией. В титриметрическом анализе для этих целей используют фиксаналы. Задачи данного практикума не подразумевают точные аналитические исследования, поэтому для калибровки можно применять более доступные средства. Это может быть серная кислота для автомобильных аккумуляторов, которая достаточно хорошо выдерживает концентрацию серной кислоты 35-37% по массе. Для титрования ее концентрацию можно принимать за 36%. Уксусной эссенции, продаваемой в пищевых магазинах, по понятным причинам доверия нет, но несколько образцов, которые я тестировал, показывали на редкость стабильную концентрацию 69-70%. Концентрацию аптечной аскорбиновой кислоты (имеет смысл титровать по одной ОН группе, переход в районе pH 6.5-8.5) можно принимать за 98%. Лимонная кислота из пищевых магазинов для этих целей не подходит: слишком большие разбросы. Гидроксид натрия, который можно купить в ряде нехимических магазинов, также можно принимать за 98%-й. Если гидроксид натрия продается в качестве средства для очистки труб, то его концентрация может быть ниже. Например, тестирование одного из образцов средства для прочистки труб "Mr. Muscle" показало концентрацию NaOH 95%. Так что подобные средства – не вариант для изготовления стандартных растворов.

Достаточно точным стандартом может быть  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , изготовленный нагревом пищевой соды (см. *Эксперимент 5 главы 2.2.1*): точка перехода карбоната в гидрокарбонат (степень оттитрованности равна 0.5) соответствует pH 8-9. Разумеется, этим все не ограничивается и в пределах доступности остается еще много методов приготовления в бытовых условиях стандартных растворов для кислотно-щелочного титрования.

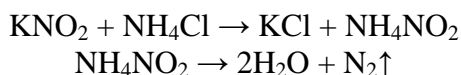
В рамках данного практикума мы подробно остановимся на двух типах анализа: газометрическом анализе и окислительно-восстановительном титровании. Газометрический анализ используется здесь только для определения концентрации нитритов. С помощью окислительно-восстановительного титрования в рамках практикума проводятся количественные измерения содержания нитритов, оксидов марганца, бихроматов, хлоратов, перманганатов, гипохлоритов и перекиси водорода.

Для проведения титриметрических анализов нужна магнитная мешалка, нужны весы с точностью не хуже 1 мг и градуированная бюретка с краном, имеющая точность делений 0.1 мл. Мешалку, в случае необходимости, несложно сделать самостоятельно. Весы купить не проблема, только не нужно искать аналитические в химических магазинах по заоблачным ценам – все гораздо проще. В качестве бюретки в крайнем случае можно использовать аптечные шприцы с ценой деления 0.1 мл.

Можно вообще не использовать бюретку, а взвешивать на весах с точностью не хуже 10 мг емкость с титрантом до и после титрования, добавляя титрант с помощью пипетки.

## 4.1 Газометрический анализ содержания нитрита

Количество нитрита определяется по объему азота, выделившегося при взаимодействии нитрита с хлористым аммонием:



Реакция протекает при нагревании в водном растворе. Вместо хлористого аммония можно использовать нитрат или сульфат. Щелочная среда не подходит: реакция идет слишком медленно, результат может быть сильно занижен. Оптимально проводить реакцию при  $\text{pH} = 5-6$ , однако перекислять нельзя: начинает образовываться свободная азотистая кислота, распадающаяся до оксидов азота. Один грамм  $\text{KNO}_2$  дает в этой реакции при давлении 1 атмосфера и температуре  $25^\circ\text{C}$  287 мл азота – это нужно учитывать при выборе объема газосборника. Для расчета массы выделившегося азота кроме его объема требуется знать температуру и давление, под которым он находится. В качестве температуры можно принять температуру окружающей среды, а в качестве давления – атмосферное давление в месте проведения эксперимента (нужен бытовой барометр) с поправкой на столб воды в газосборнике. В зависимости от его конструкции столб воды может дать как положительный, так и отрицательный прирост к атмосферному давлению. Если нужен ориентировочный анализ, то и температуру и давление можно опустить и для расчетов принять в соответствии с законом Авогадро, что 1 моля азота содержится в  $22.4 \text{ дм}^3$ . Если нужны более точные вычисления, можно использовать уравнение Ван-Дер-Ваальса:

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

$p$  – давление газа, Па

$R$  – универсальная газовая постоянная,  $R = 8.31446 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$

$T$  – температура, К

$V_m$  – молярный объем,  $\text{м}^3/\text{моль}$

$a, b$  – коэффициенты, для азота равные:

$$a = 0.1350 \text{ Н}\cdot\text{м}^4/\text{моль}^2$$

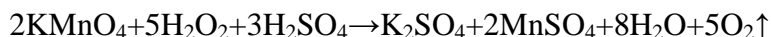
$$b = 38.620 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$$

Решаем получившееся уравнение относительно  $V_m$ . Зная  $V_m$ , определяем какое количество молей азота содержится в собранном объеме газа.

**Установка состоит из колбы объемом около 20 мл, небольшого обратного холодильника, верхний отвод которого через трубку соединен с устройством для сбора газа над водой. Это устройство может быть любой удобной конструкции. Главное, чтобы оно было проградуировано, т.е. чтобы можно было измерить объем собранного газа.**

**В колбу помещается точная навеска около 0.5 г исследуемого вещества. Добавляется 10 мл воды. После растворения измеряется pH. Если  $\text{pH} > 6-7$ , то с помощью разбавленной соляной кислоты (3-5%) pH доводится до 6. К смеси добавляется 1.5 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , колба закрывается обратным холодильником и нагревается. После окончания выделения азота раствор нужно довести до кипения и дать покипеть ему несколько минут. Далее колбу нужно охладить до комнатной температуры холодной водой. После этого записывается объем собранного над водой газа.**

## 4.2 Титрование перекиси водорода перманганатом



Количественное соотношение:

$$\gamma(\text{H}_2\text{O}_2 / \text{KMnO}_4) = 0.5380 \text{ г H}_2\text{O}_2 / 1 \text{ г KMnO}_4$$

Общая методика:

**К 10 г аптечной перекиси водорода добавляется 5 г 36%-й серной кислоты. Полученный раствор титруется 1-4%-м раствором  $\text{KMnO}_4$  (аптечного, перекристаллизованного) до момента появления в прозрачном бесцветном растворе коричневой взвеси ( $\text{MnO}_2$ , образующийся при окислении 2-валентного марганца перманганатом).**

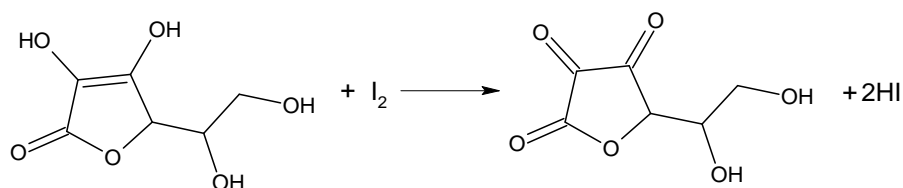
Пример:

**К 8.01 г аптечной перекиси водорода добавлялось 4.84 г 36%-й серной кислоты. Титрование проводилось раствором 0.94 г  $\text{KMnO}_4$  в 25.91 г воды. До появления коричневатого помутнения было затрачено 13.18 г титранта, что соответствует концентрации перекиси 3.1% по массе.**

## 4.3 Йодометрическое титрование

При проведении йодометрического титрования для оттитровывания йода вместо традиционно используемого тиосульфата будем использовать широкодоступный аптечный (и не только аптечный) препарат – аскорбиновую кислоту. При покупке следует обращать внимание, чтобы это была чистая аскорбиновая кислота – без примесей ароматизаторов или еще каких-нибудь "полезных" добавок. Аскорбиновая кислота должна быть бесцветной. Наличие желтизны в цвете аскорбиновой кислоты говорит, что это старый препарат. Такую аскорбиновую кислоту для титрования применять нельзя. Негодную для титрования аскорбиновую кислоту все же можно использовать, например, для отмытия рук от следов марганцовки и диоксида марганца.

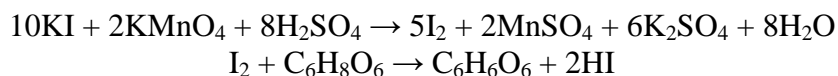
При титровании йода аскорбиновой кислотой проходит следующая реакция:



Реакция хорошо проходит в нейтральной и кислой средах. При титровании переход из окрашенного состояния в бесцветное очень четкий. Для тех точностей измерений, которые могут понадобиться в рамках данного практикума, добавлять в конце титрования раствор крахмала не требуется. В конце титрования, после того как раствор станет ярко-желтым, добавлять титрант нужно медленно, дожидаясь пока качественно прореагирует каждая следующая капля.

При проведении титрования для подкисления смеси используется 36% серная кислота (электролит для автомобильных аккумуляторов). Вместо нее можно использовать такое же по массе количество концентрированной соляной кислоты.

### 4.3.1 Установка титра аскорбиновой кислоты



Количественное соотношение:

$$\gamma(\text{KMnO}_4/\text{аа}) = 0.3589 \text{ г KMnO}_4 / 1 \text{ г аск. к-ты}$$

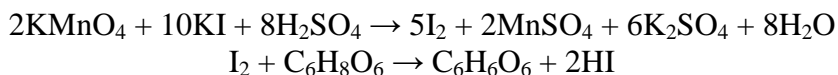
**Готовим титрант растворением примерно 2.5 г аскорбиновой кислоты в 100 мл дистиллированной воды.**

**Растворяем точную измеренную навеску примерно 100 мг однократно перекристаллизованного из воды и хорошо высушенного (1 час при 100°C) аптечного KMnO<sub>4</sub> в 15 мл дистиллированной воды.**

**В лабораторном стакане объемом 100 мл растворяем примерно 1 г KI (получение см. главу 3.11.7) в 20 мл воды. Помещаем его магнитную мешалку и при интенсивном перемешивании добавляем 3 мл 36% серной кислоты. При этом раствор может немного пожелтеть, что не приводит к значимой ошибке. Далее в одну порцию добавляется раствор перманганата. Стакан из под раствора KMnO<sub>4</sub> нужно ополоснуть несколько раз водой, жидкость после ополаскивания добавить в титруемый раствор. Добавить воды до объема 80 мл. Титровать при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке раствором аскорбиновой кислоты до перехода раствора в бесцветное состояние (после того как раствор станет ярко-желтым, добавлять медленно – по капле в несколько секунд). Зная исходное количество перманганата, вычисляем массу затраченной аскорбиновой кислоты. Делим эту массу на затраченный объем титранта и, таким образом, вычисляем концентрацию аскорбиновой кислоты в титранте.**

Раствор аскорбиновой кислоты для титрования следует использовать в день приготовления. Если все же необходимо его некоторое время хранить, то для этого следует использовать плотно закрывающуюся емкость, защищенную от света. Если с момента последней установки титра прошло более суток, следует произвести его переустановку.

### 4.3.2 Титрование перманганата калия



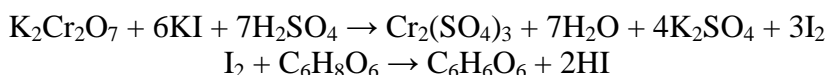
Количественное соотношение:

$$\gamma(\text{KMnO}_4/\text{аа}) = 0.3589 \text{ г KMnO}_4 / 1 \text{ г аск. к-ты}$$

Проводим по методике, указанной в *главе 4.3.1*. Исследуемый образец должен быть хорошо гомогенизирован. Если это продукт синтеза, представленного в данном практикуме, следует тщательно измельчить его в ступке, перемешать и уже из полученной массы брать навеску для анализа. В конце проводим обратное вычисление: по известной массе аскорбиновой кислоты вычисляем массу перманганата в навеске. Если для исследования используются щелочные растворы перманганата, следует соответствующим образом увеличить количество серной кислоты.

Примеси нитратов и хлоратов не мешают анализу.

### 4.3.3 Титрование бихромата калия

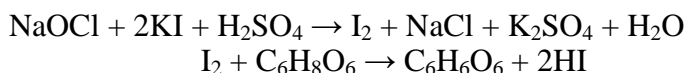


Количественное соотношение:

$$\gamma(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{aa}) = 0.5567 \text{ г } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 / 1 \text{ г аск. к-ты}$$

Проводим аналогично титрованию перманганата калия. Используем навеску массой до 150 мг.

### 4.3.4 Титрование гипохлоритов

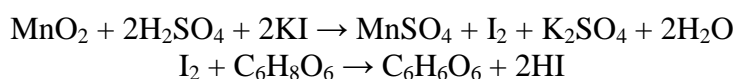


Количественное соотношение:

$$\gamma(\text{NaOCl}/\text{aa}) = 0.4226 \text{ г } \text{NaOCl} / 1 \text{ г аск. к-ты}$$

Проводим аналогично титрованию перманганата калия. Используем такую массу раствора гипохлорита, чтобы максимальное теоретическое содержание гипохлорита натрия было в нем на уровне 130-150 мг (т.е. количество "Белизны" и "АСЕ" не должно превышать 2-3 г). Перед отбором пробы раствор гипохлорита, если присутствует осадок, рекомендуется тщательно потрясти для гомогенизации.

### 4.3.5 Титрование диоксида марганца



Количественное соотношение:

$$\gamma(\text{MnO}_2/\text{aa}) = 0.4936 \text{ г } \text{MnO}_2 / 1 \text{ г аск. к-ты}$$

Для реакции требуется сильноокислая среда. Однако в сильноокислой среде возрастает скорость окисления иодида кислородом воздуха. К тому же при невысокой удельной поверхностной плотности образца полное окисление может продолжаться до 10 минут и более. По этой причине титрование часто проводят в две стадии: на первой окисляют бромид до свободного брома (нечувствительная к кислороду реакция), на второй бромом вытесняют йод. В рамках данного практикума, не стремясь к высоким точностям, упростим процедуру – для уменьшения влияния воздуха просто будем проводить окисление иодида в закрытой колбе.

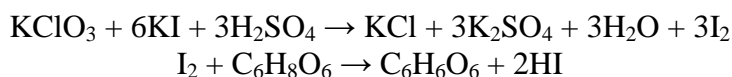
Очень важно, чтобы исследуемый образец был как можно лучше измельчен и гомогенизирован. Если это продукт синтеза, представленного в данном практикуме, следует тщательно измельчить его в ступке, перемешать – из полученной массы брать навеску для анализа.

**В колбу объемом 50 мл помещаем примерно 1 г KI и 5 мл воды. Перемешиваем до растворения. Добавляем точную измеренную навеску примерно 100 мг исследуемого вещества. Добавляем 5 мл 36%-й серной кислоты, закрываем колбу и перемешиваем смесь на магнитной мешалке до полного растворения твердых частиц. В среднем это занимает время 3-10 минут. Раствор очень темный – контроль растворения можно осуществлять при просвечивании смеси со дна мощным фонариком.**

**Полученный раствор выливается в стакан объемом 100 мл, содержащий 20 мл воды. Остаток из колбы вымывается водой, жидкость после ополаски-**

вания добавляется в титруемый раствор. Добавляется вода до объема 80 мл. Раствор титруется при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке раствором аскорбиновой кислоты до перехода раствора в бесцветное состояние (может остаться очень бледно желтым).

#### 4.3.6 Титрование хлоратов



Количественное соотношение:

$$\gamma(\text{KClO}_3/\text{аа}) = 0.2319 \text{ г KClO}_3 / 1 \text{ г аск. к-ты}$$

Для проведения окисления требуется кислота еще большей концентрации, чем при окислении диоксидом марганца. Время проведения реакции также больше.

В колбу объемом 50 мл помещаем примерно 1 г хорошо измельченного KI и 5 мл 36%-й серной кислоты. Закрываем колбу и перемешиваем смесь до растворения иодида, на что может потребоваться несколько минут. Добавляем точную измеренную навеску примерно 60 мг исследуемого вещества (тонкоизмельченного). Закрываем колбу и перемешиваем смесь на магнитной мешалке до полного растворения твердых частиц. Это может занять 12 минут и более. Раствор очень темный – контроль растворения можно осуществлять при просвечивании смеси со дна мощным фонариком.

Полученный раствор выливается в стакан объемом 100 мл, содержащий 20 мл воды. Остаток из колбы вымывается водой, жидкость после ополаскивания добавляется в титруемый раствор. Добавляется вода до объема 80 мл. Раствор титруется при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке раствором аскорбиновой кислоты до перехода раствора в бесцветное состояние.

#### 4.3.7 Титрование нитритов



Количественное соотношение:

$$\gamma(\text{KNO}_2/\text{KMnO}_4) = 1.3463 \text{ г KNO}_2 / 1 \text{ г KMnO}_4$$

На первой стадии производится окисление нитрита избытком перманганата. На второй – оттитровывание избытка перманганата.

В колбе объемом 50 мл растворяем точную измеренную навеску примерно 100 мг однократно перекристаллизованного из воды и хорошо высушенного (1 час при 100°C) аптечного KMnO<sub>4</sub> в 20 мл дистиллированной воды. Добавляем 3 мл 36% серной кислоты и сразу после этого раствор точно измеренной навески исследуемого вещества в 5 мл воды. Стакан из под раствора исследуемого вещества нужно ополоснуть несколько раз водой (в сумме 15 мл), жидкость после ополаскивания добавить в титруемый раствор. Колба закрывается пробкой и смесь перемешивается на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение 10 минут.

Отдельно в лабораторном стакане объемом 100 мл растворяем примерно 1 г KI в 20 мл воды. К полученному раствору добавляем 3 мл 36% серной кислоты и сразу после этого добавляем первый реакционный раствор. Остаток из колбы вымывается водой<sup>1</sup>, жидкость после ополаскивания добавляется в титруемый раствор. Добавляется вода до общего объема 80 мл. Титруется при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке раствором аскорбиновой кислоты до перехода раствора в бесцветное состояние.

Рассчитываем остаточное количество перманганата калия. Вычитаем его из исходного количества, полученную разность пересчитать в массу нитрита.

### Примечания

<sup>1</sup>На стенках колбы, в которой велось окисление, может остаться слой окиси марганца. Для увеличения точности измерения этот слой можно промыть уже обесцвеченным оттитрованным раствором, при этом он опять может стать желтоватым и потребовать еще немного титранта (как правило, одну каплю) для обесцвечивания.

## 5. Литература

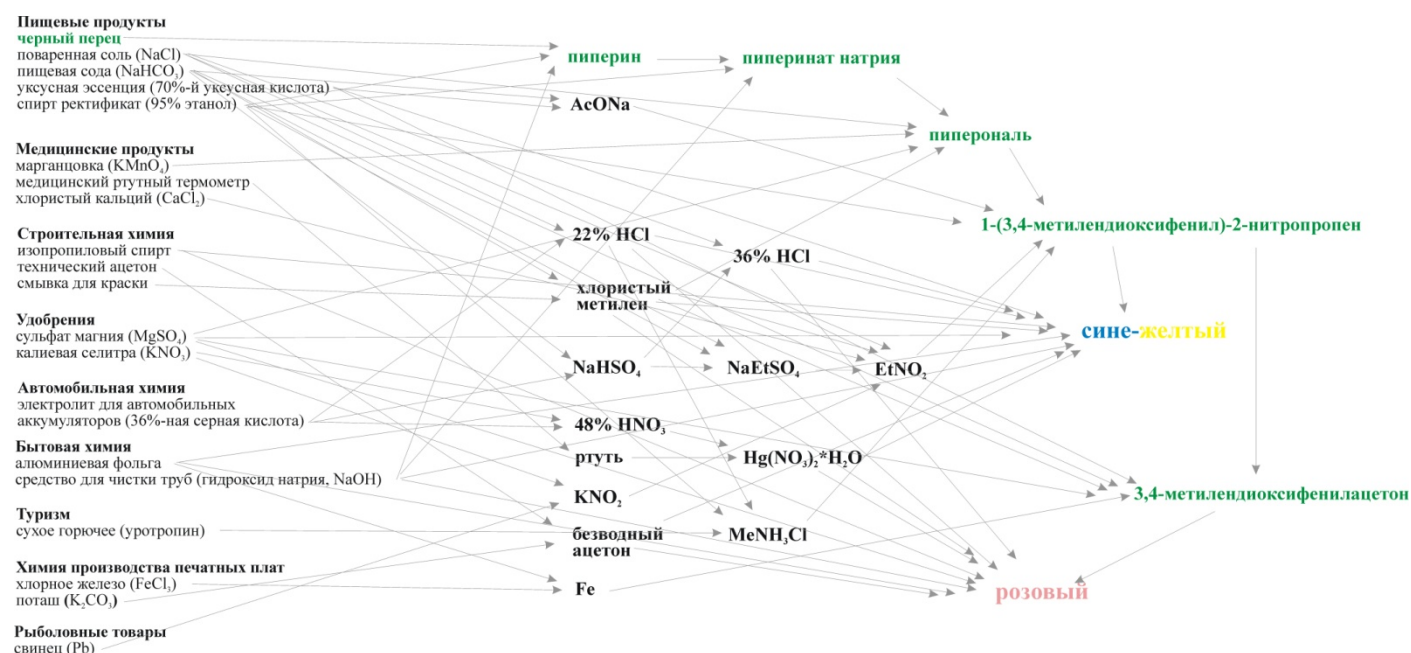
1. Lee H. Horsley "Azeotropic Data", Advances in Chemistry Volume 6, American Chemical Society, 1952
2. C. R. Hauser, W. B. Renfrow, Jr. "An Elementary Laboratory Experiment Involving the Hofmann Rearrangement. The preparation of methylamine hydrochloride from acetamide by means of calcium hypochlorite", J. Chem. Educ., **12**, 542-544 (1937)
3. "Органикум. Практикум по органической химии" Пер. с нем. - М.: «Мир», Том II, 1979, стр. 275
4. Arthur I. Vogel "A text-book of Practical Organic Chemistry", 3rd edition, London: Longman, 1974
5. K. Johnson, ED. F. Degering J. Am. Chem. Soc., **61**, 3194-3195 (1939)
6. M. Senkus Ind. Eng. Chem. 1948, **40**, 506-508
7. Gerard Desseigne, Henri Giral Memorial des Poudres, **34**, 49-53 (1952)
8. Патент US3024263
9. Robert L. Burwell Jr. J. Am. Chem. Soc., **74**, 1462-1466 (1952)
10. W. A. Drushel and G. A. Linhart Am. J. Sci., **32**, 51-60 (1911)
11. G. H. Green and J. Kenyon J. Chem. Soc., **1950**, 1389-1391
12. Frederick George Mann, Bernard Charles Saunders "Practical Organic Chemistry", 4th ed, London, New York : Longman, 1978, p.79
13. Ю. В. Карякин "Чистые химические реактивы", М.-Л.: «Госхимиздат», 1947
14. H. Stephen, T. Stephen Solubilities of Inorganic and Organic Compounds, Volume 2, Ternary Systems, Part 1, Pergamon Press, 1979
15. L.A. Bray, "Denitration of Purex Wastes with Sugar", HW-76973 Rev, Hanford Laboratories, 1963, p.5
16. Steven G. Btarsch, J. Phys. Chem. Ref. Data, **18**, Issue 1, 1-21 (1989)
17. A.S. Shaporevet et al Russian J. Inorg. Chem., **52**, Issue 12, 1811-1816 (2007)
18. E. G. R. Ardagh, G. R. Bongard Ind. Eng. Chem., **16**, 297-299 (1924)
19. Taichi Sato Thermochim. Acta, **88**, 69-84 (1985)
20. Long Cheng et al, J. Therm. Anal. Calorim., **135**, 2697-2703(2019)
21. Dr.Hassan Abdul-Zehra "Fuel Cells and Batteries", Lecture No.18, University of Babylon
22. В. А. Рабинович, З. Я. Хавин "Краткий химический справочник", Л.: «Химия», 1978

23. *M.Afzal et al* Jour. Chem. Soc. Pak., **13**, 219-222 (1991)
  24. *Н.Т. Кудрявцев* "Прикладная электрохимия", Москва: «Химия», 1975 г, стр. 186
  25. *Н. Г. Ключников* Руководство по неорганическому синтезу, Москва: «Химия», 1965
  26. *M.W.Lister & Y.Yoshino* Can. J. Chem. **39**, 96-101(1961)
  27. *Fritz Ullmann, Matthias Bohnet* Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005, "Manganese Compounds", pp.18-19
  28. *Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов* "Чистые химические вещества", М.: «Химия», 1974
  29. *Г.Брауэр* "Руководство по неорганическому синтезу", Том 5, М.: «Мир», 1985
  30. *Р.Рипан, И.Четяну* "Неорганическая химия", Том 2, М.: «Мир», 1972
  31. *I. M. Kolthoff, I. K. Miller* J. Am. Chem. Soc., **73**, 1951, 3055–3059 (1951)
  32. *Н.С. Вульфсон* "Препаративная органическая химия", М.: «Госхимиздат», 1959, стр.116
  33. *А. П. Крешков, И. Н. Курбатов* "Лабораторные работы по синтезу и анализу органических соединений", М.: «Изд. Академии Красной Армии», 1940 г, стр.94-97; *М. М. Кацнельсон* "Приготовление синтетических химико-фармацевтических препаратов", М.: «Гос. тех. изд-во», 1923, стр. 154-155
-

## Приложения

### Приложение 1. Пример оценки затрат на синтез

Если мы исходим из того, что у нас нет нитроэтана и нитрита калия или натрия, то один из удобных наборов исходных реактивов и их превращений можно охарактеризовать следующим рисунком:



В качестве примера для синтеза 3 г Сине-желтого или 3 г Розового можно использовать следующие количества исходных продуктов:

- 400 г черного перца горошком**
- 500 г поваренной соли NaCl** (одна стандартная упаковка 1 кг)
- 500 г пищевой соды NaHCO<sub>3</sub>** (одна стандартная упаковка 0.5 кг),
- 100 мл пищевой уксусной эссенции** (одна стандартная упаковка 180 мл)
- 2.7 литра 95% этилового спирта** (одна канистра на 5 л)
- 25 г марганцовки KMnO<sub>4</sub>** (две аптечные упаковки по 15 грамм или 7 стандартных упаковок садового антисептика по 10 г)
- 50 г хлористого кальция CaCl<sub>2</sub>** (500 мл 10%-го аптечного раствора)
- один медицинский ртутный термометр**
- 250 мл изопропанола** (одна упаковка объемом 1 литр)
- 3 литра смывки для краски** (6 стандартных бутылей по 0.5 л); если для экстракции пипероналя использовать этилацетат, это количество можно уменьшить до 2 литров
- 250 мл этилацетата** (одна упаковка объемом 1 литр) – может использоваться (опционально) для экстракции пипероналя
- 300 мл технического ацетона** (одна упаковка объемом 0.5 л)
- 130 г калиевой селитры KNO<sub>3</sub>** (одна упаковка удобрения массой 0.5 кг)
- 50 г сульфата магния MgSO<sub>4</sub>** (4 стандартных аптечных упаковки по 20 г или одна упаковка удобрения массой 0.5 кг)
- 1 литр электролита для автомобильного аккумулятора** (одна упаковка объемом 1 литр)
- 30 г алюминиевой фольги** (одна стандартная упаковка 70 грамм)

**80 г гидроксида натрия NaOH** (две упаковки соответствующего средства для чистки труб по 70 грамм)

**20 г сухого горючего** – уротропина (одна упаковка из 10 таблеток по 10 грамм каждая)

**60 г безводного хлорного железа FeCl<sub>3</sub>** (одна упаковка на 100 грамм) или 100 г FeCl<sub>3</sub>\*6H<sub>2</sub>O (одна упаковка на 250 грамм)

**30 г поташа K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>** (одна упаковка на 250 грамм)

**200 г свинца** (в виде рыболовных грузил)

## **Приложение 2. Краткий анализ товаров бытовой химии, которые могут быть задействованы в практикуме**

### **Исходное вещество – пиперин.**

Может быть получен далеко не только из черного перца. Кроме того, пиперин легко можно купить в чистом виде, в виде концентрированного экстракта из черного перца и т.п. Использование коммерческого пиперина значительно уменьшает суммарное количество этанола требуемое для синтезов, поскольку исключает наиболее затратную стадию с экстракцией пиперина. Я не работал с пиперином, купленным на торговых площадках интернета, поэтому ничего не могу сказать о его чистоте – это предмет отдельных исследований. Также следует заметить, что производные 3,4-метилendioксибензола доступны отнюдь не только из растений семейства *Piperaceae*.

### **Относительно растворителей.**

Кроме этилового спирта, о котором все что надо уже сказано, в практикуме в обязательном порядке задействуются ацетон и какой-нибудь подходящий растворитель для экстракции из водной фазы. В случае полного отсутствия ацетона и нежелания выделять его из смесевых бытовых растворителей, его можно получить сухой перегонкой ацетата кальция.

Что касается растворителя для экстракции из водной фазы, то кроме перечисленных в практикуме принципиально подходят, вероятно, любые несмешивающиеся с водой растворители общего плана, исключая растворители с низкой степенью полярности, такие как фторалканы, алканы и циклоалканы (бензин, петролейный эфир, уайт-спирит и т.п.). Весьма желательно, чтобы используемый растворитель не сильно растворялся в воде и растворял в себе воду. Также желательно, чтобы он имел по возможности низкую температуру кипения, хотя, конечно, при желании можно использовать хоть толуол. В крайнем случае все методики работают и с этилацетатом. Выход при выделении аминов невысокий, но представленные прописи можно совершенствовать. В свою очередь, этилацетат получается из спирта и уксусной кислоты, сводя, таким образом, требующиеся органические растворители к одному этиловому спирту, причем практически любой концентрации.

### **Серная кислота.**

Электролит – удобный источник серной кислоты, но источник, разумеется, не единственный. Например, серную кислоту можно найти в продаже в магазинах строительной и бытовой химии. Исходная серная кислота может быть практически сколь угодно низкой концентрации.

### **Щелочь.**

Бытовых источников гидроксида натрия – множество. Гидроксид калия менее доступен, но всё же доступен. В крайнем случае щелочи что натриевую, что калиевую можно получить из соответствующего карбоната (соды или поташа) и гашеной извести. Здесь есть свои нюансы, но в целом процедура несложная. Можно применить другие, менее удобные в технологическом плане, но все еще приемлемые в бытовом смысле методы получения гидроксидов (например, электролиз водного раствора поваренной соли, используя диафрагму для разделения анодного и катодного пространства).

### **Сухое горючее.**

Для получения метиламина не обязательно использовать уротропин или формальдегид (который, к слову, доступен в аптеках). Кроме методов, описанных в практикуме, метиламин можно получать, например, по реакции Гофмана. Для этого нужны аммиак (аммиачная селитра) или мочевины, уксусная кислота и гипохлорит натрия, который в крайнем случае можно получить электролизом холодного раствора поваренной соли. Этим, разумеется, методы получения метиламина в бытовых условиях не ограничиваются.

### **Нитраты.**

Нитраты доступны в виде разнообразных удобрений. В крайнем случае можно выделять их из комплексных удобрений (азофоска, нитрофоска). Кроме того, учитывая доступность всевозможных электронных устройств, не составляет большого труда собрать высоковольтный искровой генератор для получения оксидов азота из воздуха. Пропуская их через водную щелочь или соду, получаем раствор, содержащий нитрит- и нитрат-анионы.

***Марганцовка.***

Доступна в аптеках, магазинах садовой химии. Ну и на случай полного отсутствия, в практикуме синтезу марганцовки уделено довольно много места.

***Другие реагенты.***

Соли кальция и магния доступны в любом случае. Мне, например, доводилось получать их из накипи от водопроводной воды. Алюминиевая фольга принципиально заменяема на алюминиевую стружку или опилки, т.е. фактически сводится к куску алюминия. Хлорное железо не нужно, если применять электролиз. Ртуть доступна из многих источников, например из соответствующих элементов питания и ламп. Соли калия доступны в том или ином виде в любом случае (хотя бы из золы), но принципиально можно обойтись и без них. Для получения нитритов свинец не обязателен – в практикуме уделено достаточно много внимания разным методам получения нитритов.

---

## Указатель на синтезы

### А

Азот	
оксиды .....	107

### Б

Барий	
карбонат .....	146
нитрат .....	145

### Ж

Железо	
химически восстановленное .....	175
электролитическое .....	174

### К

Калий	
ацетат .....	96
бихромат .....	149, 150
иодид .....	148
карбонат из ацетата .....	147
нитрат .....	142, 144
нитрит 97, 98, 99, 102, 104, 106, 118, 119, 120, 128, 131	
нитрит, очистка .....	122
перманганат .....	158, 166, 170, 171, 172
пиперинат .....	15
хлорат .....	151, 155, 157
хлорид из карбоната .....	148
хлорид из сульфата .....	148

### Кальций

ацетат .....	96
сульфат из карбоната .....	93
сульфат из хлорида .....	177
хлорид .....	177

### Кислота

азотная .....	141
серная (80%) .....	139, 140
соляная (22%) .....	137
соляная конц. ....	138, 139
уксусная конц. ....	94

### М

Магний	
сульфат .....	177
Марганец	
оксид (IV) .....	168, 169, 173
сульфат (II) .....	167, 168
сульфат (II), кристаллич. ....	173
Медь	
ацетат .....	179
карбонат основной .....	178
сульфат .....	108
Метиламин гидрохлорид .....	80, 81, 83, 85

### Н

Натрий	
ацетат .....	95
гидросульфат .....	88
карбонат .....	93
нитрат .....	143, 144
нитрит .....	97, 105, 106, 107, 108
пиперинат .....	14
сульфат .....	177
этилсульфат .....	88
Нитроэтан .....	85, 91

### О

Олово	
хлорид (II) .....	176

### П

Пиперидин .....	15
Пиперин .....	11
Пипериновая кислота .....	15
Пиперональ .....	6, 25, 26, 27, 28, 34, 35, 36, 37
очистка .....	26
Полупродукты	
1-(3,4-метилendioксифенил)-2-нитропропен ...	40, 44, 45, 46, 47
1-(3,4-метилendioксифенил)-2-нитропропен, очистка .....	46
3,4-метилendioксибензилхлорид .....	35
3,4-метилendioксибензол .....	30
3,4-метилendioксифенилацетон .....	58, 60, 61, 62, 65
3,4-метилendioксифенилацетон, потери при перегонке .....	63
3,4-метилendioксифенилацетона оксим .....	65
Продукты	
1-(3,4-метилendioксифенил)-N-метилпропан-2-амин .....	66, 68, 69, 70, 71
1-(3,4-метилendioксифенил)пропан-2-амин .....	47, 50, 54, 55

### Р

Ртуть	
нитрат (II) .....	145

### С

Свинец	
ацетат .....	178, 179
губчатый из аккумулятора .....	129
губчатый из ацетата свинца .....	128
нитрат .....	146
Сера .....	178

### Х

Хром	
оксид (III) .....	149

**Ц**

Цинк

пористый ..... 131, **134**сульфат ..... **131**сульфат кристаллич. .... **136**электролитический ..... **121**

---