

Л. Н. Николенко

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ПРОМЕЖУТОЧНЫМ ПРОДУКТАМ И КРАСИТЕЛЯМ

ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ, ИСПРАВЛЕННОЕ

*Допущено
Министерством высшего и среднего
специального образования СССР
в качестве учебного пособия
для студентов химико-технологических
вузов*



ИЗДАТЕЛЬСТВО "ВЫСШАЯ ШКОЛА"

Москва - 1965

Николенко Леонид Николаевич

**«ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
ПО ПРОМЕЖУТОЧНЫМ ПРОДУКТАМ
И КРАСИТЕЛЯМ»**

Редактор *Стуковнин Н. Д.*

Художник *Шавард А. И.*

Технический редактор *Абдулхакова З. А.*

Корректор *А. И. Гурычева*

Т—10837 Сдано в набор 25/1—65 г. Подп. к печати
1/IX—65 г. Формат 60×90^{1/16}. Объем 21,5 печ. л.
Уч.-изд. л. 18,18. Изд. № ХИМ—249. Тираж 3000 экз.
Тип. зак. 942. Цена 65 коп. Сводный тематический
план 1965 г. учебников для вузов и техникумов Пози-
ция № 533

Москва, И-51, Неглинная ул., д. 29/14.

Издательство «Высшая школа»

Московская типография № 16 Главполиграфпрома Госу-
дарственного комитета Совета Министров СССР по печати.
Москва, Трехпрудный пер., д. 9.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Высокое качество продукции, равно как и совершенствование технологии, трудно представить без надежного, удобного и быстрого контроля процесса. Обычные химические методы анализа в контроле производства до сих пор являются основными. Однако часто они трудоемки, громоздки, продолжительны, а в некоторых случаях, особенно для сложных смесей, менее точны, чем физико-химические методы. Контроль химического процесса в настоящее время немыслим без инструментальных методов анализа наряду с химическими, дополняющими их. Поэтому мы большее внимание уделили этим методам и настоятельно рекомендуем при контроле процесса и характеристике полученных веществ применять хроматографию, электрофорез, потенциометрию, колориметрию, спектрофотометрию и другие физико-химические методы анализа. Многие из них вошли в заводскую практику.

Раздел, посвященный физико-химическим методам анализа, написан совместно с младшим научным сотрудником В. А. Плаховым.

Инженер химик-технолог, работающий в области органического синтеза или в области переработки органических веществ, должен знать не только свою узкую область, но и смежные, прежде всего синтез основных для его профиля исходных и промежуточных продуктов. Специалист, работающий, например, в промышленности пластических масс, синтетических волокон, лакокрасочной промышленности и т. п., не может не знать производства фталевого ангидрида, фенола, карбоновых кислот и т. д. Поэтому думаем, что настоящее руководство будет полезно для подготовки химиков-органиков смежных специальностей. Выполнение отдельных задач по синтезу промежуточных продуктов было бы им весьма полезно.

Автор выражает глубокую благодарность члену-корреспонденту АН СССР Н. Н. Ворожцову, профессору Б. А. Порай-Кошицу, профессору Б. И. Степанову, доценту В. Н. Лисицину, доценту В. Ф. Бородкину, мл. научн. сотр. В. А. Плахову, мл. научн. сотр. А. С. Кобриной и другим товарищам, давшим ценные замечания при подготовке к печати настоящего издания книги.

Автор заранее благодарит всех, кто пришлет замечания по практикуму.

Автор

СУЛЬФИРОВАНИЕ

Сульфирование — замещение атомов водорода (одного или нескольких) в углеводородах и других органических соединениях сульфогруппами SO_3H . Эти группы придают веществам кислые свойства и повышают их растворимость в воде. Вещества, содержащие в молекулах группу SO_3H , называются сульфокислотами. Последние по силе близки к минеральным кислотам. Сульфогруппы могут быть замещены на Cl , OH , NH_2 и другие атомы и группы атомов.

Сульфированию подвергают как соединения, уже имеющие функциональные группы, так и незамещенные углеводороды и готовые красители. Сульфируют чаще всего купоросным маслом (92—93% H_2SO_4), моногидратом (98—100% H_2SO_4) и олеумом, содержащим 15—20% или 60—65% SO_3 . Олеум с другим содержанием применяют редко, так как при 30—55%-ной концентрации он в обычных условиях твердый. Зависимость температуры застывания олеума от его концентрации видна на рис. 1. Реже, чем H_2SO_4 и олеум, применяют хлорсульфоновую кислоту HOSO_2Cl . Сульфлирующие агенты берут в избытке, чтобы до конца реакции сохранялась достаточная их концентрация.

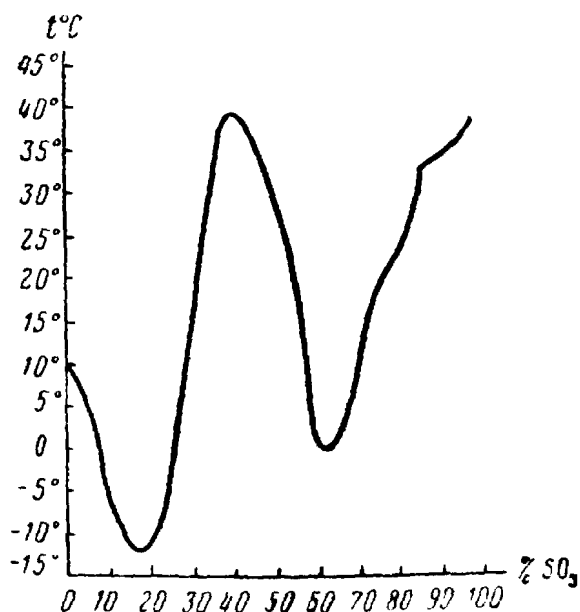
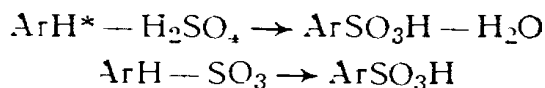
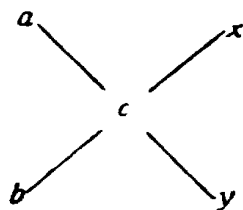


Рис. 1. Кривая температур застывания олеума

Сульфирование ароматических углеводородов серной кислотой и олеумом протекает по схемам



Чтобы получить серную кислоту или олеум нужной концентрации, смешивают их между собой или с водой. Соотношения смешиваемых растворов рекомендуется рассчитывать по правилу креста



где a — концентрация крепкого раствора, %; b — концентрация слабого раствора, %; c — концентрация получаемого раствора, %; $x = c - b$ — количество весовых частей крепкого раствора; $y = a - c$ — количество весовых частей слабого раствора.

Если смешивают кислоту с водой, то $b = 0$. Когда к кислоте добавляют олеум или же готовят слабый олеум из серной кислоты и крепкого олеума, концентрацию его выражают в условных процентах H_2SO_4 . Расчет ведут по формуле:

$$a \text{ (или } c) = 100 + 0,225z_1,$$

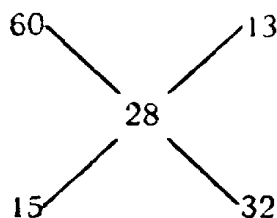
где z_1 — концентрация олеума в процентах SO_3 .

Расход слабого и крепкого растворов (x_1 и y_1) для приготовления заданного количества кислоты (или олеума) P концентрации c рассчитывают по формулам:

$$x_1 = \frac{Px}{x + y}, \quad y_1 = \frac{Py}{x - y}.$$

Примеры 1 В каких количествах следует смешать 15- и 60%-ный олеум, чтобы получить 370 г 28%-ного олеума

Пользуясь правилом креста



получаем:

$$x_1 = \frac{370 \cdot 13}{45} = 107 \text{ г}, \quad y_1 = \frac{370 \cdot 32}{45} = 263 \text{ г}.$$

* Ar — арил — общий символ ароматических углеводородных радикалов.

2. В каких количествах следует смешать 20%-ный олеум и 92%-ную серную кислоту, чтобы получить 400 г 10%-ного олеума.

$$a = 100 + 0,225 \cdot 20 = 104,5; \quad c = 100 + 0,225 \cdot 10 = 102,3;$$

$$x_1 = \frac{400 \cdot 10,3}{12,5} = 330 \text{ г}, \quad y_1 = \frac{400 \cdot 2,2}{12,5} = 70 \text{ г}.$$

Для сульфирования рекомендуется брать чистый бензол 1 сорта — ГОСТ 8448—57, толуол — ГОСТ 1930—56, кристаллический нафталин — ГОСТ 1703—51. Все другие сульфируемые вещества должны быть чистыми и соответствовать ГОСТам или техническим условиям.

В лаборатории сульфирование большей частью ведут в чугунных котелках (рис. 2) емкостью 0,5—1 л, снабженных якорной мешалкой с приводом и гильзой для термометра. Крышка котелка снабжена двумя отверстиями, через которые загружают реагенты, устанавливают холодильник или капельную воронку, отбирают пробы реакционной массы. Загружая котелок, следят за тем, чтобы гильза для термометра была погружена в реакционную массу не менее чем на 1 см и чтобы в гильзе было масло; иначе показания термометра не будут отвечать действительной температуре реакционной массы.

Нагревать котелок можно на голом огне. Однако в этом случае, особенно когда загрузка мала, часто наблюдается местный перегрев массы, что приводит к снижению выхода продукта и ухудшению его качества. Удобнее обогреть котелок в бане: до 100° * — в водяной, до 100—120° — в соляной, до более высокой температуры — в масляной, глицериновой или силиконовой.

Студенту часто приходится прерывать сульфирование на ночь или даже на несколько дней. Делать это можно на любой стадии. Однако, когда сульфируют агентами разной концентрации (серной кислотой и олеумом, слабым и крепким олеумом), лучше прервать процесс перед прибавлением агента более высокой концентрации или после 2—4-часового размешивания с ним. Прервав сульфирование, отверстия котелка закрывают резиновыми пробками или пробками с хлоркальциевыми трубками, чтобы предотвратить увлажнение реакционной массы.

Конец сульфирования веществ, обладающих специфическим запахом (*n*-нитротолуол, *n*-нитрохлорбензол, нафталин, β-нафтол), определяют по исчезновению запаха. Если сульфокислоты хорошо

* Здесь и всюду в дальнейшем принята температурная шкала Цельсия.

растворимы в воде, а исходные вещества трудно растворимы (β -нафтол, нафталин), конец реакции может быть определен по отсутствию осадка (мути) при разбавлении пробы сульфомассы водой. В отдельных случаях о конце реакции и о наличии примесей в продукте можно судить по данным хроматографического анализа на бумаге или на окиси алюминия, нанесенной на пластинку. Хроматографированию можно подвергать как соль, полученную непосредственно из реакционной массы, так и краситель из нее. Когда берут соль, хроматограммы проявляют, облучая их ультрафиолетовым светом; хроматограммы красителей имеют довольно ясно окрашенные зоны без облучения.

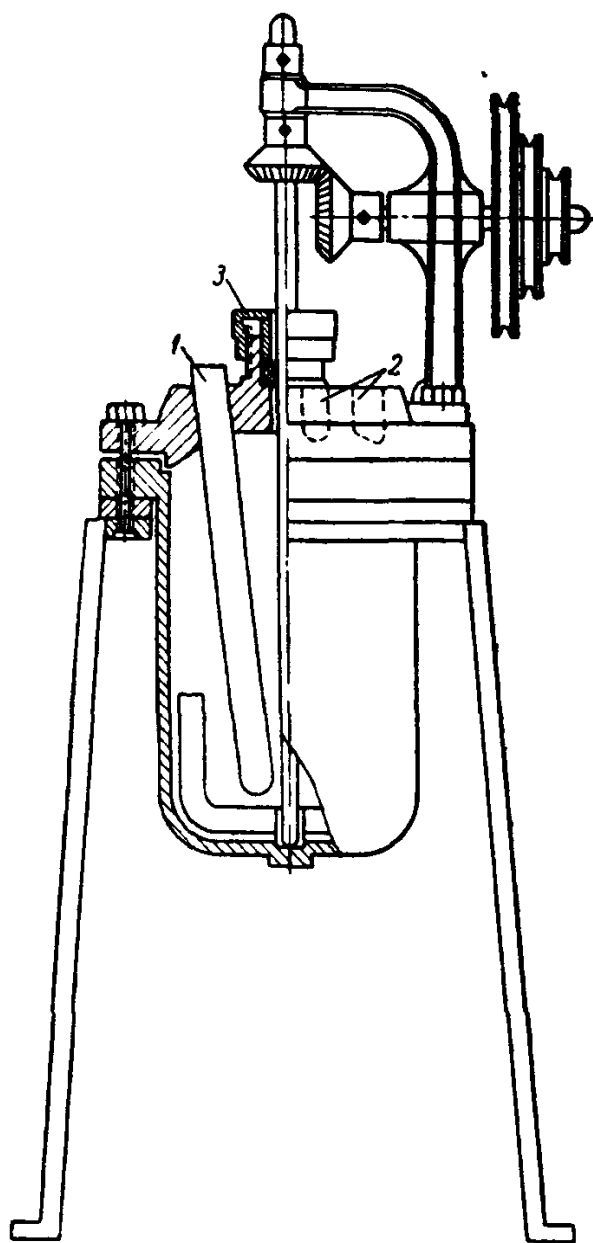
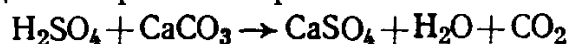


Рис. 2. Чугунный котелок (с крышкой) для сульфирования:

1 — гильза для термометра; 2 — загрузочные отверстия; 3 — сальник

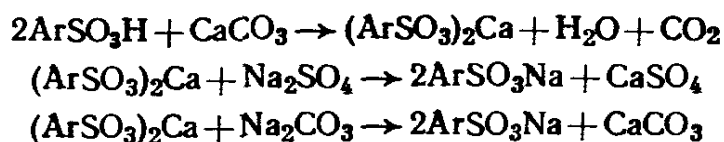
1,5-дисульфокислоты нафталина, 2-нафтол-1-сульфокислоты, антрахинон-1-сульфокислоты, Г- или Р-роль и др.) отфильтровывают и промывают насыщенным раствором минеральной соли.

И з в е с т к о в а н и е. Разбавленную водой сульфомассу нагревают до $60-70^\circ$, прибавляют к ней сульфат натрия и обрабатывают порошком мела до нейтральной реакции



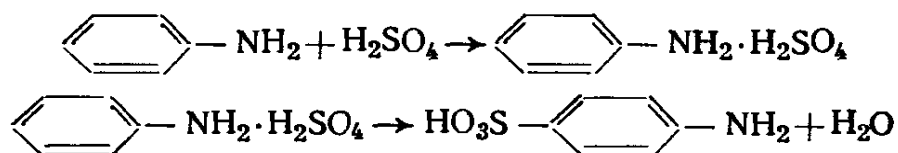
Из реакционной массы выделяют свободные сульфокислоты, либо чаще их соли, большей частью натриевые и калиевые. В первом случае массу разбавляют водой до определенной концентрации H_2SO_4 ; выпавшую сульфокислоту (например 4-нитротолуол-2-сульфокислоту) отфильтровывают и промывают водой. Для выделения сульфокислот в виде солей пользуются методами высаливания и известкования.

В ы с а л и в а н и е. Разбавленную водой сульфомассу обрабатывают сухой поваренной солью или насыщенным раствором ее (или другой соли). Труднорастворимую соль сульфокислоты (например соль



Выпавший гипс отфильтровывают и промывают. Если надо иметь сухую соль, фильтрат упаривают или до появления первых кристаллов, или досуха. Так, например, выделяют соль бензолсульфокислоты. В большинстве же случаев фильтрат перерабатывают без выделения сухого продукта (например, при получении соли 1-нитро-3,6,8-трисульфонафталина, 1-нитро-3,6-дисульфонафталина и др.). В связи с агрессивностью среды процесс выделения сульфокислот ведут в керамической или стеклянной посуде, все время размешивая массу. При известковании она сильно пенится (особенно к концу), поэтому рекомендуется добавлять пеногасящие вещества — олеиновую кислоту, метиловый спирт, бутиловый спирт и т. п. Фильтровать осадки лучше через бейтинг или сукно, отсасывая на воронке Бюхнера.

Если сульфировать амины запеканием, то и амины, и купоросное масло смешивают в фарфоровой чашке в эквимолекулярных отношениях; кислую соль нагревают на железном противне в шкафу 6—10 ч при 170—200°. Реакция протекает по схеме



Продукт лучшего качества и в большем количестве получается запеканием в вакууме. Чтобы выделить аминсульфокислоту, запекшуюся массу растворяют в растворе соды и отфильтровывают от угля; фильтрат подкисляют минеральной кислотой.

Сульфохлориды получают, нагревая углеводороды с большим избытком (не менее чем 2,5—3 моль) хлорсульфоновой кислоты



Иногда действуют хлорсульфоновой кислотой на сульфокислоты или их соли

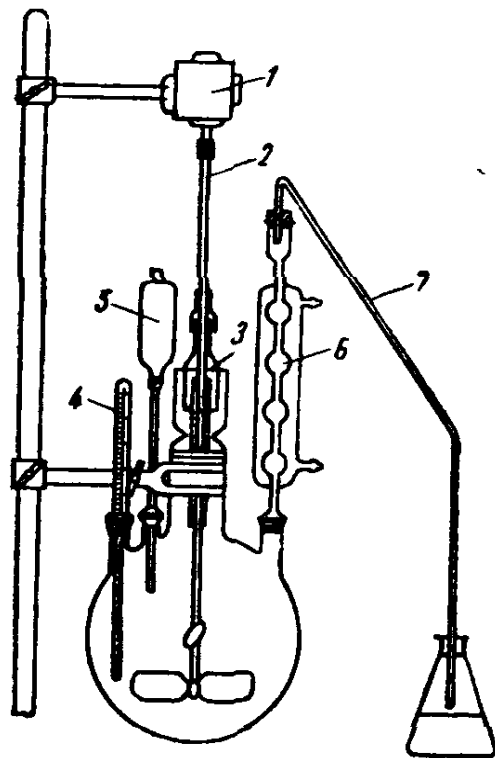
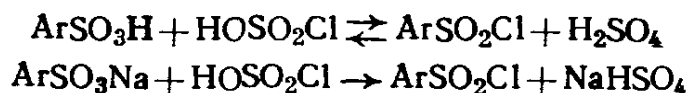


Рис. 3. Четырехгорлая колба: 1 — электромотор; 2 — мешалка; 3 — затвор; 4 — термометр; 5 — капельная воронка; 6 — обратный холодильник; 7 — газоотводная трубка

В лаборатории сульфохлорирование проводят в четырехгорлой колбе, снабженной пропеллерной мешалкой, термометром, капельной воронкой и газоотводной трубкой (рис. 3, стр. 9). Процесс прекращают, когда почти перестанет выделяться хлористый водород. Реакционную массу выливают в холодную воду со льдом; сульфохлорид отфильтровывают. Если он жидкий, его отделяют в делительной воронке, а в случае необходимости — перегоняют в вакууме.

Иногда сульфохлориды получают, действуя пятихлористым фосфором на соли сульфокислот при температуре выше 100°



МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ ПРИ СУЛЬФИРОВАНИИ

1. Взвешивать олеум и хлорсульфоновую кислоту, сульфировать, разбавлять реакционную массу и высаливать сульфокислоты поваренной солью или хлористым калием в вытяжном шкафу.

2. Серный ангидрид и хлорсульфоновая кислота сильно раздражают и обжигают слизистые оболочки дыхательных путей и глаз. Попадая на кожу, они вызывают трудно заживающие ожоги. Поэтому взвешивая, растворяя и загружая олеум и хлорсульфоновую кислоту, защищать глаза очками, а руки — резиновыми перчатками. Смешивать его с серной кислотой или олеумом другой концентрации непосредственно в котелке, в котором проводится сульфирование. Совершенно недопустимо разбавлять олеум водой! Когда необходимо отмыть сосуд от олеума, сначала надо сполоснуть его моногидратом или купоросным маслом, а потом уже мыть водой.

Если олеум попадет на кожу, смыть его сразу же сильной струей воды и пораженное место смочить 2—3%-ным раствором гидрокарбоната натрия.

3. Бензол, толуол, ксилол, а также нитро- и аминсоединения, не содержащие в молекулах кислых групп, ядовиты: они действуют на мозг, нервную и кровеносную системы. Отравление бензолом и его гомологами может вызвать тяжелое заболевание. Многие из перечисленных соединений легко воспламеняются и горят. Поэтому работать с ними надо под тягой, соблюдая меры противопожарной техники: нагревать горючие жидкости на бане, обогреваемой электрической плиткой с закрытой спиралью; нельзя нагревать на голом огне; аппараты снабжать обратными холодильниками.

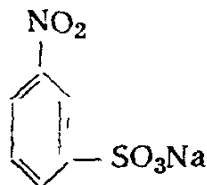
4. Не сульфировать под давлением, котелок сообщать с атмосферой. Во время работы ни в коем случае не закрывать отверстия крышки котелка! При наличии газоотводной трубки или холодильника (например при сульфировании нафталина) следить за тем, чтобы они не забивались.

5. Отбирать пробы реакционной массы при остановленной мешалке (выключить мотор!).

СУЛЬФИРОВАНИЕ СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ И ОЛЕУМОМ

m-Нитробензолсульфо́кислота (натриевая соль)

Мол. м. 225



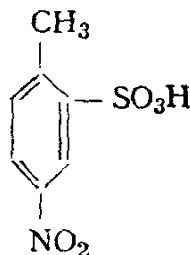
В чугу́нный котелок емкостью 0,5 л наливают 480 г 20%-ного олеума. Хорошо размешивая, вносят туда при 45—50° в течение 30—40 мин 123 г (1 моль) нитробензола. Смесь нагревают до 120° и выдерживают при этой температуре 1 час. Сульфирование считают оконченным, если проба реакционной массы полностью растворяется в воде и не имеет запаха нитробензола. Охлажденную до комнатной температуры сульфомассу выливают, размешивая, в стакан с 500 г измельченного льда; нитробензолсульфо́кислоту высаливают 220 г поваренной соли. После 1—2 ч размешивания массу оставляют на ночь. На следующий день натриевую соль нитросульфокислоты отфильтровывают через бѐлтинг, промывают насыщенным раствором поваренной соли, отжимают и сушат.

Выход 205—215 г продукта, содержащего 90—95% натриевой соли *m*-нитробензолсульфо́кислоты, или 190—200 г 100%-ной соли (85—90% от теоретического).

Примечание. С целью получения метаниловой кислоты пасту натриевой соли нитробензолсульфо́кислоты, отжатую на фильтре, но не промытую раствором поваренной соли, растворяют в 2 л воды; раствор направляют на восстановление (см. стр. 50).

4-Нитротолуол-2-сульфо́кислота

Мол. м. 217,2



В чугу́нный котелок (сульфуратор) емкостью 1 л загружают 370 г 28%-ного олеума. Включив мешалку и поддерживая температуру 25—30°, небольшими порциями в течение часа прибавляют 137 г (1 моль) тонко измельченного *p*-нитротолуола. Смесь нагревают на водяной бане до 65—70° и выдерживают при этой температуре 6 ч. Сульфирование считают оконченным, если проба массы, растворенная в воде, прозрачна и не имеет запаха *p*-нитротолуола.

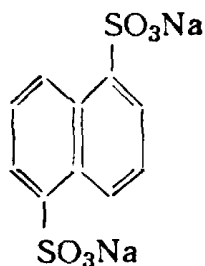
В случае неполного сульфирования добавляют еще 50 мл олеума и продолжают размешивать.

По окончании сульфирования реакционную массу, охлажденную до комнатной температуры, выливают, хорошо размешивая, в фарфоровый стакан с 200 г льда и 200 мл воды. Раствор охлаждают до комнатной температуры. Выделившийся осадок нитротолуолсульфо-кислоты отфильтровывают, промывают водой и сушат на воздухе.

Выход 210—220 г продукта, содержащего 95—98% 4-нитро-толуол-2-сульфо-кислоты, или 200—205 г 100%-ной нитротолуол-сульфо-кислоты (92—95% от теоретического).

1,5-Нафталиндисульфо-кислота (двунариевая соль)

Мол. м. 332,2



В чугунный котелок емкостью 0,5 л загружают 150 г 20%-ного олеума и постепенно прибавляют 40 г тонко измельченного нафта-лина с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 30—35°. Далее в 10 приемов приблизительно равными порциями вносят при температуре не выше 50° попеременно 250 г 65%-ного олеума и 160 г измельченного нафталина. По окончании загрузки смесь нагревают до 55° и при этой температуре выдерживают 6 ч.

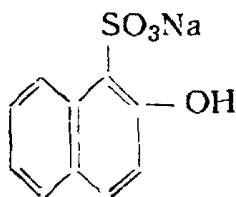
Проба реакционной массы должна полностью растворяться в во-де и при высаливании хлористым натрием давать обильный осадок.

По окончании выдержки сульфомассу быстро выливают в колбу с 500 мл воды и при 75° высаливают безводным (270 г) или кристал-лическим (610 г) сульфатом натрия. Осадок натриевой соли дисуль-фо-кислоты отфильтровывают и промывают небольшим количеством раствора натриевой соли 1,5-нафталиндисульфо-кислоты (35 г в 100 г раствора).

Выход 400—440 г пасты, содержащей около 40—45% (160—180 г) 100-процентной двунариевой соли 1,5-нафталиндисульфо-кислоты (48—54% от теоретического). Т. пл. дисульфо-хлорида 183°.

2-Нафтол-1-сульфо-кислота (натриевая соль)

Мол. м. 246,2

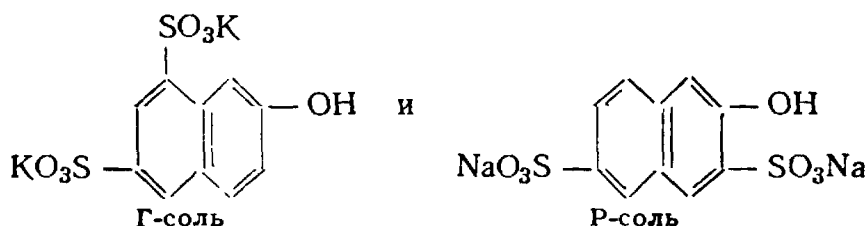


В чугунный котелок емкостью 0,5 л загружают 370 г моногидрата. Кислоту охлаждают до 8—10° и, включив мешалку, 50—60 мин присыпают 144 г (1 моль) тонко измельченного β-нафтола. Температура не должна подниматься выше 12°. При этой температуре массу размешивают 4—6 ч, после чего ее можно оставить на ночь. На следующий день берут пробу. Сульфирование считают оконченным, если проба полностью растворяется в воде (допускается слабая опалесценция) и не имеет запаха β-нафтола. Если сульфирование было неполным, массу продолжают размешивать при комнатной температуре еще примерно 5—6 ч. По окончании реакции сульфомассу выливают, размешивая, в 500 г льда. Температура не должна подниматься выше 30—35°.

Нафтолсульфокислоту, размешивая, высаливают тонко измельченной поваренной солью (250 г). Соль следует прибавлять небольшими порциями. Смесь размешивают 2—3 ч и фильтруют через сукно или бельтинг. Осадок на фильтре промывают насыщенным раствором поваренной соли и сушат при 70—90°.

Выход 200—230 г продукта, содержащего 70—80% (150—160 г) нафтолсульфокислоты (60—65% от теоретического).

**2-Нафтол-6,8-дисульфокислота (двукалиевая соль — Г-соль)
и 2-нафтол-3,6-дисульфокислота (двунатриевая соль — Р-соль)**



В чугунный котелок емкостью 0,5 л загружают 184 г моногидрата. Кислоту охлаждают до 15° и, включив мешалку, 15—20 мин загружают 144 г (1 моль) тонко измельченного β-нафтола. Температура во время загрузки не должна подниматься выше 40°. Затем 40—60 мин прибавляют 240 г 20%-ного олеума так, чтобы температура не поднималась выше 50—55°. Массу нагревают до 60° и выдерживают при этой температуре 10 ч, потом нагревают до 80° и продолжают размешивать еще 15 ч.

Примечание. По окончании загрузки прервать сульфирование на ночь можно в любое время, но общая продолжительность выдержки при 60 и 80° должна быть соблюдена.

Когда окончится сульфирование, массу выливают, хорошо размешивая, в стакан с 750 мл воды. Раствор нагревают до 80—85° и при этой температуре высаливают хлористым калием (150 г). Выделяется Г-соль.

После 3—5-часового размешивания массу оставляют на ночь. На следующий день осадок Г-соли отфильтровывают через бель-

тинг, промывают насыщенным раствором хлористого калия и сушат при 70—90°.

Выход — 210—250 г продукта, содержащего 75—85% (180—190 г) калиевой соли 2-нафтол-6,8-дисульфокислоты (47—50% от теоретического).

Примесь калиевых солей 2-нафтол-3,6-дисульфокислоты и 2-нафтол-6-сульфокислоты (соль Шеффера) в технической Г-соли определяют хроматографически или электрофорезом на бумаге. С этой целью 1 г Г-соли растворяют в 10 мл 5%-ного раствора соды и сочетают, размешивая, с 25 мл 0,1 н. раствора *n*-диазотолуола (приготовление см. стр. 298). Полученный краситель хроматографируют в 2—3%-ном растворе аммиака. Первая, наиболее удаленная полоса дает желтое пятно красителя Г-соли; дальше следует розовый краситель Р-соли. Ближе всего расположено оранжевое пятно соли Шеффера.

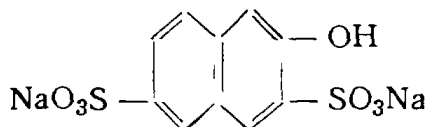
Выделение Р-соли

После отделения Г-соли к фильтрату и промывным водам, содержащим примерно 8—10% 2-нафтол-3,6-дисульфокислоты, приливают 250 мл насыщенного раствора поваренной соли. Раствор размешивают до начала кристаллизации (1—2 ч) и оставляют на ночь. На следующий день Р-соль отфильтровывают через белинг, осадок на фильтре промывают насыщенным раствором поваренной соли. Сушат продукт при 70—90°.

Выход технической Р-соли 30—50 г, содержащей 85—90% (27—45 г) двунатриевой соли 2-нафтол-3,6-дисульфокислоты.

2-Нафтол-3,6-дисульфокислота (двунатриевая соль — Р-соль)

Мол. м. 348,2



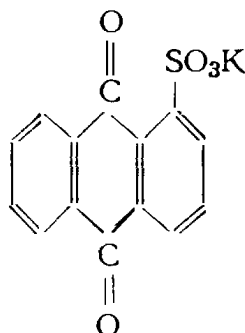
В чугунный котелок емкостью 0,5 л загружают 200 г 11—12%-ного олеума; к нему в течение часа при температуре не выше 60° прибавляют, размешивая, тонко растертую смесь, состоящую из 72 г (0,5 моль) β-нафтола и 72 г безводного сульфата натрия. По окончании загрузки температуру поднимают до 125—130° и размешивают при этой температуре 12 ч. Затем сульфомассу выливают в 1,5 л воды; сюда же добавляют, размешивая, столько поваренной соли, чтобы концентрация ее стала примерно 25%. Раствор размешивают до начала кристаллизации и оставляют на ночь. На следующий день осадок отфильтровывают, промывают насыщенным раствором поваренной соли и сушат при 70—90°.

Полученная Р-соль содержит небольшую примесь натриевой соли 2-нафтол-6-сульфокислоты. Наличие ее определяют хроматографически на бумаге или в тонком слое на окиси алюминия (стр. 14).

Выход 90—110 г продукта, содержащего 60—70% (60—65 г) двуназиевой соли 2-нафтол-3,6-дисульфокислоты (34—37% от теоретического).

Антрахинон-1-сульфокислота (калиевая соль)

Мол. м. 326,2



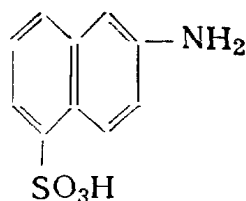
В чугуный котелок емкостью 1 л, обогреваемый масляной баней, загружают 600 г 20%-ного олеума и 0,5 г сернокислой ртути или 0,3 г окиси ртути; 30 мин поднимают температуру смеси до 50—60°. Включив мешалку, вносят в котелок 520 г (0,25 моль) антрахинона. Для быстрой загрузки можно снять крышку котелка и при размешивании вручную ввести антрахинон. Обогревая, доводят температуру смеси за 1—1,5 ч до 120° и выдерживают ее при этой температуре 3 ч. Затем сульфомассу, хорошо размешивая, выливают в 2 л воды. Непрореагировавший антрахинон отфильтровывают при 80°, промывают горячей (80°) водой и сушат. Получается 380—400 г (73—77%) обратного антрахинона.

Маточник и первые порции (300 мл) промывных вод обрабатывают при 85° 600 мл насыщенного на холоду раствора хлористого калия. Калиевую соль антрахинон-1-сульфокислоты отфильтровывают, отжимают и сушат при 60—70°.

Выход 180—210 г продукта, содержащего 85—95% (160—180 г) калиевой соли антрахинон-1-сульфокислоты (20—22% от теоретического на загруженный, или 80—90% на вступивший в реакцию антрахинон).

2-Нафтиламин-5-сульфокислота (Д-кислота)

Мол. м. 223,2



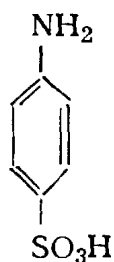
В чугунный котелок емкостью 0,5 л загружают 70 мл моногидрата и 85 г 24%-ного олеума. Смесь охлаждают до 20—25°; хорошо размешивая, прибавляют к ней 124 г 90%-ной технической аминоктобиас-кислоты (0,5 моль 2-нафтиламин-1-сульфокислоты) и 95 г 65%-ного олеума. Вместо 124 г 90%-ной аминоктобиас-кислоты можно брать эквивалентное ее количество другой (близкой) концентрации. После прибавления всего олеума массу размешивают при 25° 5—6 ч и оставляют на ночь при комнатной температуре. На следующий день сульфомассу, хорошо размешивая, выливают в 500 мл воды. Раствор нагревают и кипятят 3 ч. 2-Нафтиламин-1,5-дисульфокислота гидролизуется до Д-кислоты. Чтобы выделить Д-кислоту, массу разбавляют примерно до объема 700 мл, охлаждают до комнатной температуры, осадок отфильтровывают, отжимают и сушат при 60°.

Выход 100—104 г продукта, содержащего 85—95% (или 90—100 г) 2-нафтиламин-5-сульфокислоты (78—87% от теоретического).

СУЛЬФИРОВАНИЕ МЕТОДОМ ЗАПЕКАНИЯ

Сульфаниловая кислота

Мол. м. 173,1



В фарфоровую чашку загружают 93 г (1 моль) анилина; хорошо размешивая, приливают к нему тонкой струей 103 г (1 моль) 95,6%-ной серной кислоты (пл. 1,84) или соответствующее количество кислоты другой концентрации. Еще горячую кашку сульфата анилина намазывают слоем в 1 см на железную или стеклянную толстостенную чашку. Чашку помещают в сушильный шкаф или аппарат для запекания под вакуумом (рис. 4), нагревают до 180—190° и выдерживают при этой температуре 8 ч. Работая в вакууме, время выдержки можно сократить до 5—6 ч.

Цвет массы, полученной запеканием при атмосферном давлении, черный, в вакууме — светло-серый. Когда окончится запекание, реакционную массу переносят в колбу с 500 мл воды; нагревая, добавляют соду до pH 8—9. Чтобы удалить непрореагировавший анилин, раствор кипятят (под тягой) 1,5—2 ч и фильтруют. К охлажденному до комнатной температуры фильтрату добавляют концентрированную серную или концентрированную соляную кислоту до pH 2—3. Выделившуюся сульфаниловую кислоту отфильтровывают, промывают небольшим количеством воды и сушат.

Выход сульфаниловой кислоты, полученной запеканием в вакууме, 163—169 г (95—98% от теоретического), запеканием без вакуума 145—150 г (84—87% от теоретического). Содержание чистого продукта в техническом в обоих случаях 99,5—99,8%.

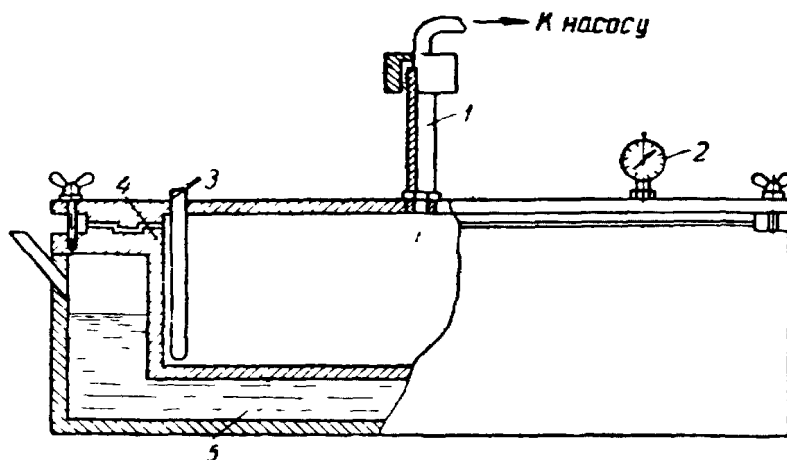


Рис. 4. Аппарат для сушки и запекания в вакууме:

1 — вакуумная трубка; 2 — вакуумметр; 3 — гильза для термометра; 4 — свинцовая прокладка; 5 — масляная баня

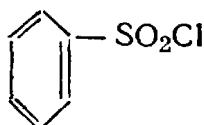
Аналогично сульфаниловой кислоте может быть получена нафтионовая кислота. Не вошедший в реакцию α -нафтиламин рекомендуется отделять экстракцией бензолом.

Выход технического продукта (содержащего 98,5—99,5% чистой нафтионовой кислоты) 80—85% от теоретического.

ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФОХЛОРИДОВ

Бензолсульfoxлорид

Мол. м. 176,5

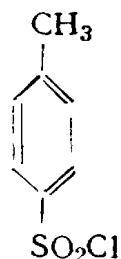


В колбу для сульfoxлорирования емкостью 500 мл (см. рис. 3, стр. 9) загружают 350 г (3 моль) хлорсульfoxновой кислоты. Сюда же 2 ч при 20—25° прибавляют по каплям 78 г (1 моль) бензола. Час размешивают при этой температуре. Затем реакционную массу, весьма энергично помешивая, выливают в стакан с 600 г льда. Бензолсульfoxлорид экстрагируют 200 мл четыреххлористого углерода (два раза по 100 мл). Экстракт промывают водой. Отделив водный слой, отгоняют растворитель, бензолсульfoxлорид перегоняют в вакууме. Собирают фракцию с т. кип. 130—132° при 22 мм рт. ст. или 148—150° при 40 мм рт. ст.

Выход 135—140 г (76—80% от теоретического). Т. заст. 10—12°.

***n*-Толуолсульфохлорид**

Мол. м. 190,5



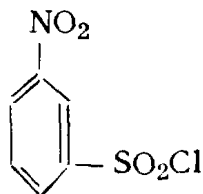
В чугунном котелке емкостью 0,5 л 3 ч при температуре не выше 15—20° размешивают 92 г (1 моль) толуола со 110 г 26%-ного олеума. Охладив реакционную массу до 10—15°, приливают к ней 270 г (2,3 моль) хлорсульфоновой кислоты и размешивают 24 ч при 15—20°. По окончании реакции сульфомассу, хорошо размешивая, осторожно, небольшими порциями, выливают на 400 г льда. Температура не должна подниматься выше 20°. Выделившееся масло (смесь 82—84% *n*-толуолсульфохлорида и 18—16% *o*-толуолсульфохлорида) отделяют в делительной воронке и промывают холодной водой. После этого смесь охлаждают льдом с солью до —5°; кристаллический *n*-толуолсульфохлорид отфильтровывают, отсасывая или отделяя центрифугированием (предпочтительнее последнее).

Чтобы получить чистый *n*-толуолсульфохлорид, технический продукт перекристаллизовывают из бензола или же перегоняют в вакууме.

Выход 115 г (60% от теоретического). Т. пл. 64—66°.

***m*-Нитробензолсульфохлорид**

Мол. м. 221,6



В колбу для сульфохлорирования емкостью 300 мл (см. рис. 3, стр. 9) загружают 295 г (2,5 моль) хлорсульфоновой кислоты. Включив мешалку, в течение 10 мин прибавляют к ней 61,5 г (0,5 моль) нитробензола, высушенного над плавленым едким натром. Реакционную массу нагревают до 90—95° (не выше!) и выдерживают при этой температуре 4 ч.

Сульфохлорирование считают оконченным, если в пробе, вылитой на лед, не обнаружен запах нитробензола.

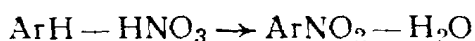
Массу охлаждают до комнатной температуры и в течение часа приливают ее по каплям, хорошо размешивая, к 450 г льда в 200 мл воды. Перемешивают еще 30 мин. Выпавший осадок нитробензол-

сульфохлорида отфильтровывают и промывают водой до исчезновения реакции на ион хлора. Сушат продукт на воздухе.

Выход 80—84 г (72—76% от теоретического). Т. пл. 56—58°.

НИТРОВАНИЕ

Нитрование — реакция замещения одного или нескольких атомов водорода в молекулах органического соединения нитрогруппами NO_2 .



Нитросоединения применяются главным образом для синтеза amino- и гидразосоединений. Благодаря окислительным свойствам некоторые из нитросоединений используются как окислители (нитротолуолсульфо-кислота и др.).

Нитросоединения — это жидкие или твердые вещества со специфическим запахом. Все они трудно растворимы в воде, сравнительно летучи, хорошо растворимы в органических растворителях. Многие из них ядовиты, а ди- и полинитросоединения, кроме того, взрывчаты (особенно, если в их молекулах есть OH , CH_3). Введение в их молекулы карбоксильных, гидроксильных и особенно сульфогрупп резко увеличивает растворимость нитросоединений в воде.

Нитруют чаще всего смесью азотной и серной кислот, так называемой нитрующей смесью. Реже применяется разбавленная азотная кислота. На процесс нитрования большое влияние оказывает чистота исходных веществ. Нитрующийся продукт квалифицируется следующим образом: «чистый», «для нитрования» и т. п. Например: бензол для нитрации, или чистый, ГОСТ 8448—57; толуол для нитрации, ГОСТ 1930—56; нафталин кристаллический I сорта, ГОСТ 1703—51.

Нитруют ароматические соединения, как правило, 0,97—1 моль азотной кислоты на 1 моль исходного вещества, в отдельных случаях допускается небольшой избыток — не более 3%. Если надо получить ди- и тринитросоединения или пронитровать сульфокислоту, нужно брать большой избыток HNO_3 . Так, например, чтобы получить 2,4-динитрохлорбензол, берут 7%-ный избыток HNO_3 , а чтобы получить 1,5-динитроантрахинон — на 40% больше теоретического.

Во избежание побочных реакций нитрующую массу интенсивно размешивают в большом избытке серной кислоты. Большинство веществ начинают нитровать при температуре не выше 25—35° и только к концу реакции ее повышают до 50—80° при получении моонитросоединений, до 90—100° — динитросоединений и весьма редко выше 100°. Амины (в виде ацильных производных) нитруют при низких температурах, например ацетанилид при 0°.

Нитрующую смесь готовят из азотной кислоты и серной (или олеума). Иногда, когда нужна высокая концентрация нитрующей

смеси, берут сухой нитрат натрия и олеум. Потребное количество HNO_3 , H_2SO_4 и олеума рассчитывают различными методами. Из математических методов расчета мы рекомендуем следующий.

Допустим, требуется приготовить нитрующую смесь состава: $x\%$ HNO_3 , $y\%$ H_2SO_4 и $z\%$ H_2O , причем эта смесь должна содержать 1 моль азотной кислоты, а смешать надо $n\%$ -ную HNO_3 , моногидрат и $a\%$ -ный олеум.

1. Потребное количество нитросмеси:

$$P = \frac{63}{x} \cdot 100 \text{ г.}$$

2. Расход $n\%$ -ной азотной кислоты:

$$N = \frac{63}{n} \cdot 100 \text{ г.}$$

3. Количество воды, введенной в смесь с азотной кислотой:

$$W_N = \frac{63}{n} \cdot 100 - 63 = 63 \left(\frac{100}{n} - 1 \right) \text{ г.}$$

4. Количество воды, которая должна содержаться в нитросмеси:

$$W = \frac{Pz}{100} = \frac{63z}{x} \text{ г.}$$

5. Количество воды, которая должна быть связана олеумом:

$$W_S = W_N - W = 63 \left(\frac{100}{n} - \frac{z}{x} - 1 \right) \text{ г.}$$

6. Расход $a\%$ -ного олеума, необходимого для связывания W_S г воды:

$$Q = \frac{W_S \cdot 80 \cdot 100}{18a} = \frac{63 \cdot 80 \cdot 100}{18a} \cdot \left(\frac{100}{n} - \frac{z}{x} - 1 \right) \text{ г.}$$

7. Расход 100%-ной серной кислоты для приготовления P г нитрующей смеси:

$$A = P - N - Q \text{ г.}$$

Когда пользуются серной кислотой не 100%-ной концентрации, а меньшей (купоросное масло, 98%-ный моногидрат), приходится укреплять его олеумом. Тогда расход кислоты и олеума рассчитывают следующим образом:

1) расход олеума —

$$X = \frac{80 \cdot A \cdot b}{18 \cdot a + 80 \cdot b},$$

где A — количество граммов 100%-ной H_2SO_4 , которое необходимо получить из олеума, содержащего $a\%$ SO_3 , и из серной кислоты, содержащей b г воды;

2) расход серной кислоты —

$$A - X \text{ г.}$$

Нитрование, как правило, ведут в тех же чугунных котелках, что и сульфирование. Но из-за того, что приходится все время интенсивно размешивать нитрующуюся массу и поддерживать низкую температуру, процесс желательно вести в чугунных котелках — нитраторах, снабженных охлаждающей баней, пропеллерной или турбинной мешалкой (200—300 об.мин) с индивидуальным приводом (рис. 5). Нитросмесь к нитруемому веществу, часто растворенному в серной кислоте, прибавляют по каплям. Скорость прибавления должна быть такой, чтобы температура реакционной массы не поднималась выше той, которая указана в рецепте.

Скорость нитрования весьма велика. Поэтому процесс заканчивается обычно в один день; прерывать его на ночь не рекомендуется. Если все же надо прервать, то можно это сделать только через 1—2 ч после прибавления последней порции нитрующей смеси и тщательного размешивания в течение этого времени.

Конец нитрования в условиях вузовской лаборатории определить довольно трудно. Мы для этого рекомендуем хроматографию на бумаге или в тонком слое на окиси алюминия либо на модифицированной целлюлозе. В качестве элюента используют дихлорэтан или четыреххлористый углерод (стр. 275).

Чтобы выделить продукты реакции, нитромассу выливают, размешивая, в фарфоровый или стеклянный стакан с водой или льдом. Нерастворимое нитросоединение отфильтровывают или отделяют в делительной воронке. Жидкие нитросоединения (например нитробензол) часто выделяют непосредственно из реакционной массы без разбавления ее водой. Нитросульфокислоты выделяют аналогично сульфокислотам — либо в виде свободных кислот,

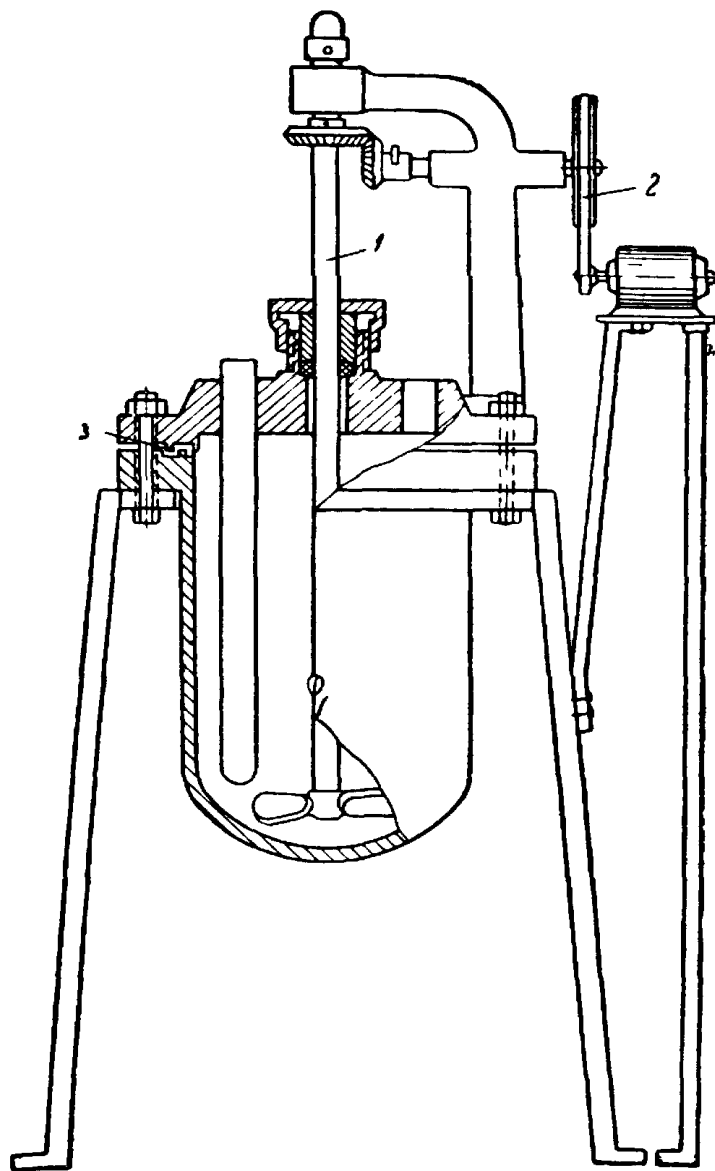


Рис. 5. Чугунный котелок для нитрования с моторчиком:

1 — пропеллерная мешалка; 2 — привод;
3 — уплотнение из фторопласта

либо в виде малорастворимых солей (стр 8) Правда, свободные нитросульфокислоты обычно не выделяют, а сразу восстанавливают

МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ ПРИ НИТРОВАНИИ

1 Нитросоединения действуют на кровеносную систему, парализуя способность крови поглощать кислород В организм они могут попасть как через дыхательные пути, так и через кожу Некоторые из них (динитрохлорбензол), кроме того, сильно раздражают кожный покров, вызывают дерматиты Поэтому нитровать вещества, выделять и очищать нитросоединения надо только в вытяжном шкафу, не допуская попадания их на кожу Если же нитросоединение попало на кожу, его следует снять ватным тампоном, пораженное место промыть сначала большим количеством теплой (30—35°) воды, затем спиртом При первых признаках отравления нитросоединениями, так же как и аминами (слабость, головокружение, головная боль, дрожание конечностей, посинение губ, кончика носа, ушных раковин и ногтей), пострадавшего необходимо немедленно вынести на свежий воздух и направить в медицинский пункт

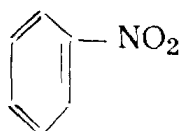
2 О мерах предосторожности при работе с бензолом, толуолом, фенолом см стр 10, 65

3 Совершенно недопустимо повышать температуру нитрования и увеличивать количество азотной кислоты против указанного в рецепте

4 Особое внимание уделять тщательности размешивания Нельзя прибавлять нитросмесь без размешивания реакционной массы

Нитробензол

Мол. м 123,1



В чугунный котелок для нитрования емкостью 0,5 л (см рис 5), снабженный капельной воронкой и обратным холодильником, загружают 78 г (1 моль) бензола Включив мешалку, в течение часа приливают к нему по каплям нитрующую смесь состава 35—36% HNO_3 , 53—52% H_2SO_4 , 10—12% H_2O — в количестве, эквивалентном 65 г (1,03 моль) азотной кислоты Нитрующую смесь приливают с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы не поднималась выше 45—50° Когда введут всю смесь, массу продолжают размешивать еще 2 ч, постепенно доводя температуру до 60—70°

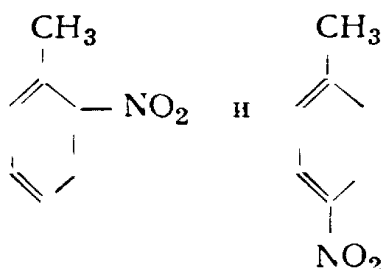
По окончании нитрования реакционную массу охлаждают до комнатной температуры, выливают в делительную воронку и разделяют слои Верхний слой, нитробензольный, промывают сначала небольшим количеством воды, затем один раз 5%-ным раствором соды и, наконец, опять водой до нейтральной реакции на лакмус

Полученный сырой нитробензол перегоняют, собирая фракцию с т. кип. 208—210°.

Выход 110—116 г (90—95% от теоретического).

***o*- и *n*-Нитротолуолы**

Мол. м. 137,1



Для получения *o*- и *n*-нитротолуолов берут нитрующую смесь состава: 28—32% HNO_3 , 52—56% H_2SO_4 , 20—12% H_2O — в количестве, эквивалентном 1 моль HNO_3 (см. получение нитробензола, стр. 22). Прибавляют ее к толуолу так, чтобы температура не поднималась выше 25°. В случае перегрева котелок охлаждают водой со льдом. Когда выльют всю нитросмесь, массу нагревают до 35—40° и размешивают при этой температуре 2 ч. Конец реакции определяют хроматографически; в качестве растворителя берут CCl_4 . Затем реакционную массу выливают в делительную воронку и отделяют верхний, нитротолуольный, слой, который промывают сначала один раз водой, потом 10%-ным раствором едкого натра и опять водой до отрицательной реакции на фенолфталеиновую бумажку.

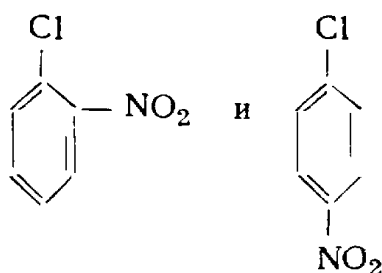
Смесь нитротолуолов (62—63% *n*-изомера, 33—34% *o*-изомера, 3—4% *m*-изомера) разгоняют в вакууме. При остаточном давлении 150 мм рт. ст. собирают фракцию с т. кип. до 160°, в интервале 160—180° (*o*-нитротолуольная, т. заст. 9,2—8,9°), выше 180° (*n*-нитротолуольная, т. заст. около 40°). Чтобы получить чистый *n*-нитротолуол, фракцию, кипящую выше 180°, охлаждают до комнатной температуры; *n*-изомер отфильтровывают (лучше центрифугировать). Выделяется *n*-нитротолуол с т. пл. 49—50°.

Фильтрат после отделения *n*-изомера вновь разгоняют в вакууме и выделяют дополнительное количество *n*-нитротолуола.

Выход *n*-нитротолуола 65—75 г (47—55% от теоретического) и *o*-нитротолуола 25—35 г (18—25% от теоретического).

***o*- и *n*-Нитрохлорбензолы**

Мол. м. 157,5



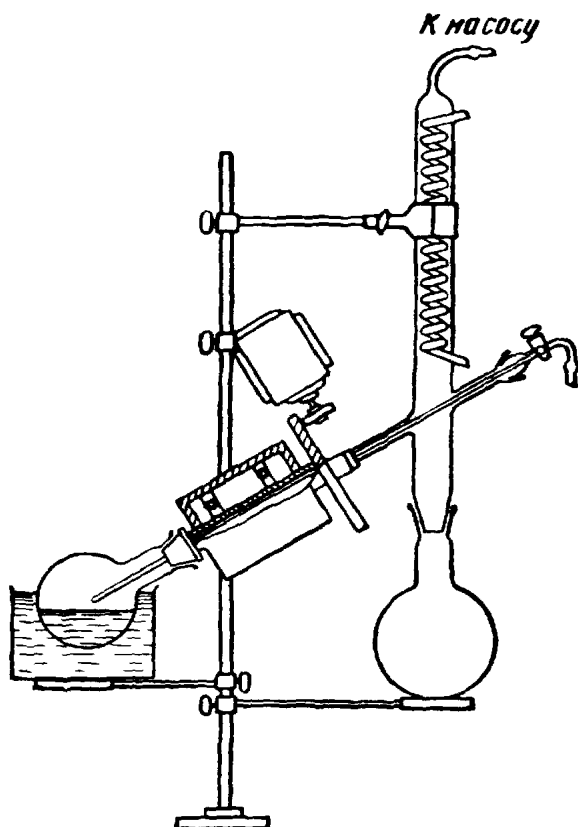


Рис. 6. Прибор для отгонки растворителя в вакууме

В чугунный котелок емкостью 0,5 л (см. получение нитробензола, стр. 22) загружают 112,5 г (1 моль) хлорбензола и, включив мешалку, при 30—40° приливают 170 г нитрующей смеси, содержащей 37—38% HNO_3 и 51—52% H_2SO_4 . Нитратор медленно нагревают до 75°, содержимое размешивают при этой температуре в течение часа. По окончании реакции нитромассу выливают, размешивая, в стакан с 400 мл воды. Нитропродукт при 55—60° отделяют в делительной воронке и промывают его сначала теплой водой (55—60°), затем один раз теплым раствором соды и опять водой до нейтральной реакции (рН 7,0—7,2).

Сушат продукт либо в вакуум-сушильном шкафу при 80—90° и остаточном давлении 350—400 мм рт. ст., либо в приборе, изображенном на рис. 6, при температуре около 40—50° и остаточном давлении 10—12 мм рт. ст. Сухую смесь в той же колбе охлаждают до 10—15°. Дав закрыстал-

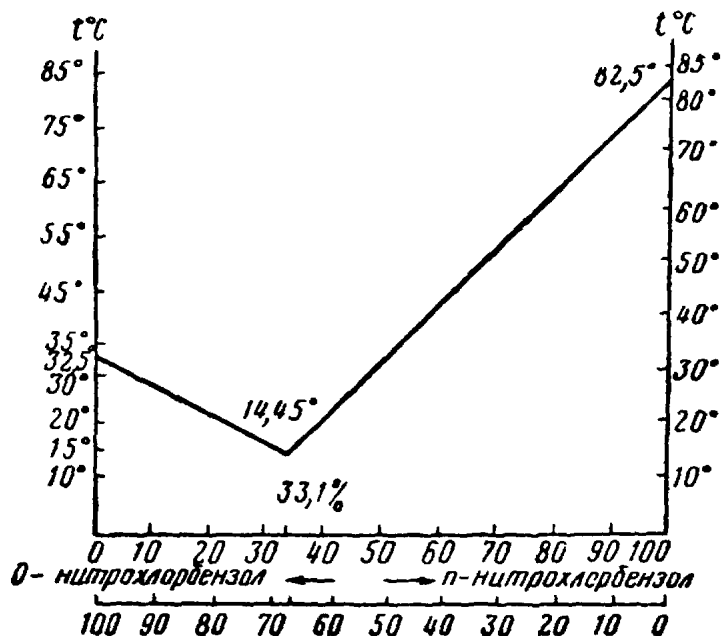


Рис. 7. Кривая температур плавления смеси о- и п-нитрохлорбензолов

лизироваться *n*-изомеру, сливают жидкие продукты; *n*-нитрохлорбензол промывают небольшим количеством хлорбензола или метилового спирта.

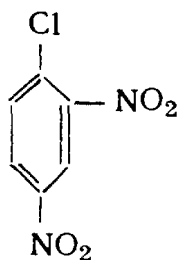
После промывания растворителем получают *n*-нитрохлорбензол с т. заст. 81—82°. Выход 70—80 г (45—50% от теоретического).

Маточник разгоняют в колбе с дефлегматором. Вначале, до 180°, поддерживают атмосферное давление и отбирают хлорбензольную фракцию. Затем включают вакуум и собирают вторую фракцию с т. кип. 100—120° при остаточном давлении 5—10 мм рт. ст. (т. заст. 35—37°). Из этой фракции вымораживанием дополнительно выделяют около 10 г *n*-нитрохлорбензола. Дальнейшую разгонку ведут в колбе без дефлегматора при температуре до 170° и остаточном давлении 5—10 мм рт. ст. Выделяется *o*-изомер с т. заст. 31—32° (см. кривую температур застывания смеси *o*- и *n*-нитрохлорбензолов, рис. 7).

Выход *o*-изомера 25—30 г (15—20% от теоретического).

2,4-Динитрохлорбензол

Мол. м. 202,5



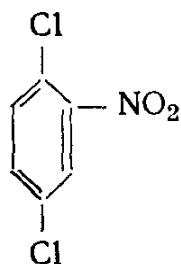
В чугунный котелок емкостью 0,5 л, снабженный капельной воронкой и обратным холодильником, загружают нитрующую смесь состава: 30% HNO₃, 67% H₂SO₄, 3% H₂O — в количестве, эквивалентном 67,5 г (1,07 моль) азотной кислоты. Включив мешалку, в течение часа при температуре не выше 40° прибавляют по каплям 56 г (0,5 моль) хлорбензола. Когда волют весь хлорбензол, массу медленно нагревают до 105° и выдерживают ее при этой температуре 1 ч. Реакцию считают оконченной, если в хроматограмме (растворитель CCl₄) не обнаруживается зоны хлорбензола. После этого ее охлаждают до 70—75° и, размешивая, выливают в фарфоровый стакан с 500 г измельченного льда. Температура смеси не должна подниматься выше 20°. Ее оставляют в стакане на ночь.

На следующий день разбавленную кислоту сливают, сифонируя, с осадка динитрохлорбензола и четыре раза промывают, расходуя каждый раз 100 мл воды, нагретой до 60—70°. Воду от слоя динитрохлорбензола отделяют сифонированием. Затем промывают горячим 1%-ным раствором соды (100 мл) и опять охлаждают до нейтральной реакции. Промытый и охлажденный до 10—12° нитропродукт отфильтровывают, отжимают и сушат на воздухе при температуре не выше 30°.

Выход 90—92 г (90—92% от теоретического). Т. пл. 45—48°.

2,5-Дихлорнитробензол

Мол. м. 192



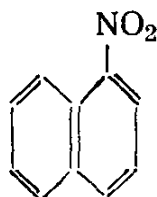
В чугунный котелок емкостью 0,5 л загружают 147 г (1 моль) *p*-дихлорбензола. Котелок нагревают до плавления дихлорбензола. Включив мешалку, прибавляют к нему по каплям нитрующую смесь состава: 35% HNO_3 , 60% H_2SO_4 , 5% H_2O — в количестве, эквивалентном 63 г (1 моль) азотной кислоты. Нитросмесь приливают с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 55° . Когда внесут всю нитросмесь, массу нагревают до 65° и размешивают при этой температуре 2 ч.

Чтобы выделить дихлорнитробензол, нитромассу выливают, размешивая, в стакан с 200 г измельченного льда. Раствор охлаждают до $5\text{--}10^\circ$ и осадок отфильтровывают, отсасывая. Промыв его на фильтре холодной водой, снимают и трижды расплавляют под водой, нагретой до $60\text{--}65^\circ$. Воды каждый раз берут 150 мл. После декантирования вод третьей промывки еще жидкий дихлорнитробензол, хорошо размешивая, выливают в 300 мл холодной воды. Продукт выпадает в осадок в виде гранул. Его отфильтровывают и сушат на воздухе.

Выход 175—180 г (91,5—94% от теоретического). Т. пл. $52\text{--}54^\circ$.

α -Нитронафталин

Мол. м. 173,1



В чугунный котелок емкостью 0,5 л, снабженный капельной воронкой, загружают 125 мл 80%-ной серной кислоты. Включив мешалку, вносят в кислоту при $20\text{--}25^\circ$ 5 мл нитрующей смеси. Последнюю готовят, свешивая 85 мл 56,7%-ной азотной кислоты (что соответствует 65 г, или 1,03 моль HNO_3) с 55 мл моногидрата. Остальную часть нитросмеси вводят при температуре не выше 35° 3—4 ч. Вместе с ней вносят в реактор 128 г (1 моль) тонко измельченного и просеянного через сито № 20 нафталина. Его вносят на 30—40 мин дольше, чем нитрующую смесь.

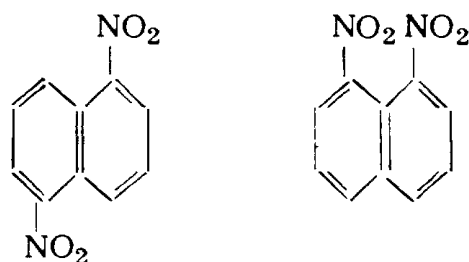
Когда внесут весь нафталин, массу нагревают до $55\text{--}60^\circ$ и выдерживают при этой температуре 2 ч. Затем ее охлаждают до $10\text{--}12^\circ$

и, хорошо размешивая, выливают на 800 г измельченного льда. Выделившийся нитронафталин отфильтровывают и промывают холодной водой на фильтре. Осадок снимают с фильтра и трижды расплавляют под 250 мл воды, нагретой до 60—70°. После декантирования вод третьей промывки еще жидкий нитронафталин, хорошо размешивая, выливают в 250—300 мл холодной воды. Осадок отфильтровывают и сушат на воздухе.

Выход 155—170 г (90—98% от теоретического). Т. заст. 51—52,5°.

1,5- и 1,8-Динитронафталины

Мол. м. 218,1



В чугунный котелок емкостью 0,5 л загружают 120 мл 98%-ной серной кислоты. Хорошо размешивая и охлаждая (температура не выше 30°), приливают к ней по каплям 90 мл 56,7%-ной азотной кислоты, что соответствует 1,1 моль HNO₃. В полученную нитрующую смесь вносят 64 г (0,5 моль) тонко измельченного и просеянного через сито № 20 нафталина. Скоростью прибавления нафталина регулируют температуру; она не должна быть выше 35°, а к концу можно поднять ее до 44—45°. Когда внесут весь нафталин, массу нагревают до 80° и выдерживают при этой температуре 1 ч. Затем реакционную массу выливают, размешивая, в стакан с 0,5 кг толченого льда. Выпавший динитронафталин отфильтровывают. Осадок промывают сначала два раза холодной, а затем горячей (70—80°) водой до тех пор, пока на титрование 10 мл фильтрата будет расходоваться не более 0,5 мл 0,5 н. раствора едкого натра. Сушат продукт при 70—80°.

Выход 100—110 г смеси, состоящей из 19—22% 1,5-динитронафталина, 50—53% 1,8-динитронафталина и 25—27% смол.

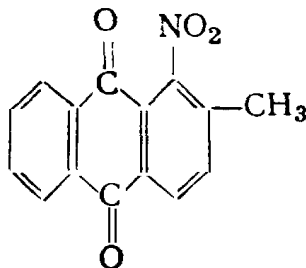
Чтобы разделить и очистить технический продукт, его перекристаллизовывают из дихлорэтана. С этой целью его растворяют в 300 мл кипящего дихлорэтана. Раствор фильтруют горячим; фильтрат охлаждают до 50°. Выпавший 1,5-динитронафталин отфильтровывают. 1,8-динитронафталин выделяют, упаривая маточник до одной трети первоначального объема и охлаждая затем до комнатной температуры.

Из 110 г смеси получают около 20—23 г (18—21%) 1,5-изомера, т. пл. 214—216°, и 50—55 г (46—50%) 1,8-изомера, т. пл. 145—155°. Последний без дальнейшей очистки может применяться для получения красителя сернистого коричневого.

П р и м е ч а н и е. Дихлорэтан — яд! О может вызвать общее отравление и местное поражение кожи. Отравление дихлорэтаном возможно как при вдыхании паров, так и через кожу. Работать с ним только в вытяжном шкафу.

1,2-Нитрометилантрахинон

Мол. м. 267,2



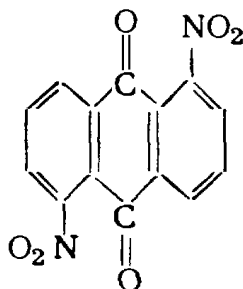
В чугунный котелок емкостью 0,5 л загружают 350 г 3%-ного олеума. При 50—70° в течение часа вносят в него небольшими порциями, размешивая, 44,4 г (0,2 моль) 2-метилантрахинона. К концу часа температуру постепенно поднимают до 112—115° и продолжают размешивать при этой температуре до полного растворения метилантрахинона. Затем массу охлаждают до комнатной температуры, прибавляют к ней 80 мл 65%-ной серной кислоты и вновь охлаждают до 10—12°. Далее, хорошо размешивая, приливают 2—3 ч по каплям 66 г нитрующей смеси состава: 20% HNO₃ и 72% H₂SO₄ — в количестве, эквивалентном 13,2 г (0,21 моль) азотной кислоты. Температура не должна подниматься выше 12—14°.

Когда полностью введут нитросмесь, реакционную массу медленно нагревают до 95° и размешивают при этой температуре 1 ч. После этого нитромассу охлаждают до комнатной температуры и фильтруют через стеклянный фильтр. Осадок на фильтре промывают 80 мл моногидрата, суспендируют в 1,5 л воды, фильтруют через бумажный фильтр, промывают водой и сушат при 50—70°.

Выход 33—34 г (62—64% от теоретического). Т. пл. 265—270°.

1,5-Динитроантрахинон

Мол. м. 298,2



В чугунный котелок емкостью 1 л загружают 500 мл моногидрата и, включив мешалку, небольшими порциями в течение часа

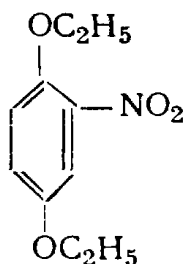
вносят 52 г (0,25 моль) антрахинона. Смесь нагревают до 130—140° и размешивают при этой температуре до полного растворения антрахинона. О полноте растворения судят по отсутствию кристаллов в пробе, рассматриваемой под микроскопом. Раствор охлаждают до 50° и к нему 30 мин, хорошо размешивая, прибавляют по каплям нитрующую смесь, приготовленную из 80 мл азотной кислоты, пл. 1,4 (она содержит 75 г, или 1,2 моль, HNO₃) и 70 мл моногидрата. Температура во время прибавления нитросмеси поднимается до 80°. Через несколько минут начинает выпадать 1,5-динитроантрахинон.

Когда внесут всю нитросмесь, реакционную массу нагревают до 125°, выдерживают при этой температуре 2 ч и охлаждают до комнатной температуры. Осадок 1,5-динитроантрахинона отфильтровывают на стеклянном фильтре и промывают сначала 30 мл моногидрата, затем водой до исчезновения кислой реакции фильтрата по конго-бумажке. Сушат осадок при 60—80°.

Выход 28—30 г (38—40% от теоретического). Т. пл. 328—330°.

2,5-Диэтоксинитробензол

Мол. м. 211,2



В четырехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой, загружают 16,6 г (0,1 моль) диэтилового эфира гидрохинона. Колбу помещают в слегка нагретую (не выше 30°) водяную баню и 30 мин, хорошо размешивая, прибавляют по каплям 50 мл 34%-ной азотной кислоты. Температура поднимается до 70—75°.

Когда внесут всю азотную кислоту, смесь продолжают размешивать при 75° 2 ч. Нитрование считают оконченным, если проба продукта, промытая водой, плавится при температуре не ниже 46°. В противном случае добавляют еще 5—10 мл азотной кислоты и нагревают еще 1 ч при 75°.

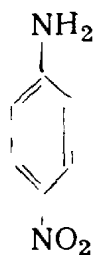
Для выделения продукта нитрования нитромассу охлаждают до комнатной температуры и осадок отфильтровывают. Нитроэфир сначала промывают один раз водой, затем 2—4%-ным раствором едкого натра и опять водой до нейтральной реакции (рН 7,0—7,2). Сушат его при комнатной температуре.

Выход 19—20 г (90—95% от теоретического). Т. пл. 47—48°.

НИТРОВАНИЕ АМИНОВ

n-Нитроанилин

Мол. м. 138,1



Нитрование ацетанилида

В чугунный котелок емкостью 0,5 л загружают 200 мл моногидрата и, хорошо размешивая, вносят 2 ч порошок ацетанилида, полученного из 47 г (0,5 моль) анилина (стр. 99). Смесь размешивают до полного растворения ацетанилида. Раствор охлаждают до 0° и при этой температуре в течение часа добавляют рассчитанное количество 60%-ной азотной кислоты. Когда прибавят всю кислоту, массу при 0° размешивают еще 3—4 ч, после чего ее можно оставить на ночь при комнатной температуре.

Нитрование считают оконченным, если проба реакционной массы при кипячении с избытком раствора едкого натра не имеет запаха анилина, а хроматографирование экстракта реакционной массы в четыреххлористом углероде на окиси алюминия не дает зоны ацетанилида.

Для выделения нитроацетанилида нитромассу, хорошо размешивая, выливают на 1 кг измельченного льда, разводят водой до объема 3 л, опять размешивают и дают отстояться. Раствор с осадка сифонируют на фильтр. Осадок три раза промывают теплой водой (60°), промывные воды сифонируют через фильтр. Затем осадок отфильтровывают, отсасывая.

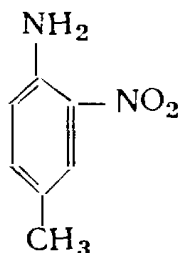
Гидролиз нитроацетанилида

Лепешку сырого *n*-нитроацетанилида размешивают в 50 мл воды, добавляют 50—60 мл 30%-ного раствора едкого натра и кипятят до полного гидролиза (примерно 3—4 ч). Реакцию считают оконченной, если капля реакционной массы полностью растворяется в соляной кислоте. По окончании гидролиза массу охлаждают до 30—40°, фильтруют, осадок промывают холодной водой. Сушат продукт на воздухе.

Выход 45—47 г (65—69% от теоретического к анилину). Т. пл. 145—146°.

2-Нитро-4-толуидин

Мол. м. 152,1



В чугунный котелок емкостью 0,5 л загружают 250 г 82%-ной серной кислоты и 74,5 г (0,5 моль) ацет-*n*-толуида, полученного ацелированием *n*-толуидина 80%-ной уксусной кислотой (стр. 99). Содержимое, перемешивая, охлаждают до 17—18° и нитруют при этой температуре, добавляя по каплям 45 г (0,57 моль) 80%-ной азотной кислоты. После трехчасового размешивания нитромассу охлаждают до 10° и выливают в 1 кг толченого льда. Нитропродукт отфильтровывают, промывают сначала водой (до pH 4—6), затем дважды слабым раствором (1—2%) соды и опять водой до тех пор, пока промывные воды из бурых не станут светло-желтыми.

Нитроацеттолуидид суспендируют в 100 мл воды, добавляют 65 мл 30%-ного раствора едкого натра и кипятят 4—6 ч.

Когда окончится гидролиз, реакционную массу охлаждают до 60° и фильтруют. Осадок промывают теплой водой, тщательно отсасывают и сушат при 60—65°.

Выход 105—110 г (70—74% от теоретического). Т. пл. 115—116°.

Примечания 1. Серная кислота при нитровании используется строго 82%-ная. Повышение ее концентрации благоприятствует образованию орто-изомера, а снижение — окислению продукта.

2. После загрузки ацет-*n*-толуида вначале подвижная реакционная масса через 2 ч густеет.

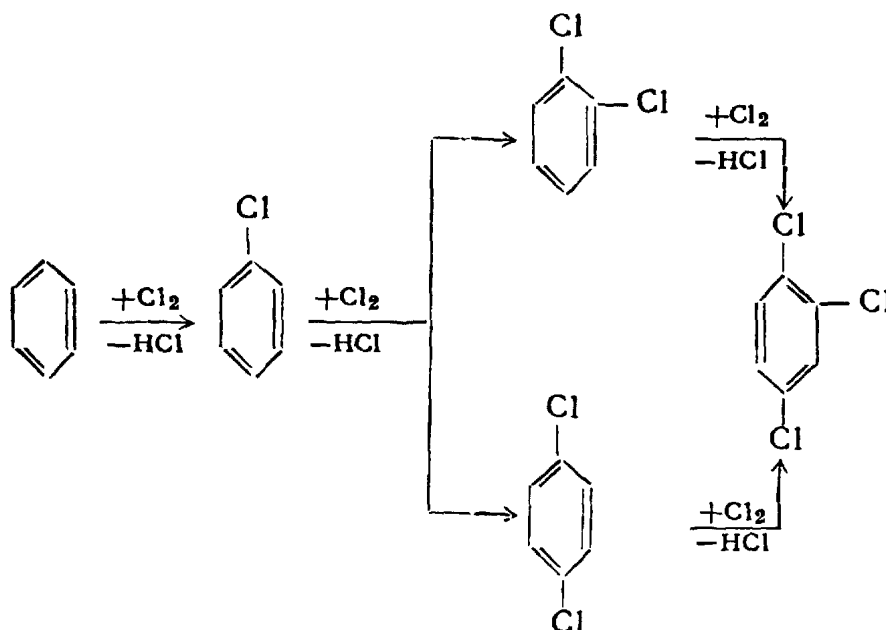
ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ

Галогенирование — замещение атомов водорода в органическом соединении атомами галогенов (хлора, брома, фтора, иода). Наибольшее значение в производстве промежуточных продуктов и красителей имеет хлорирование, меньше — бромирование и фторирование. Иодируют весьма редко, вводя иод в молекулы готового красителя.

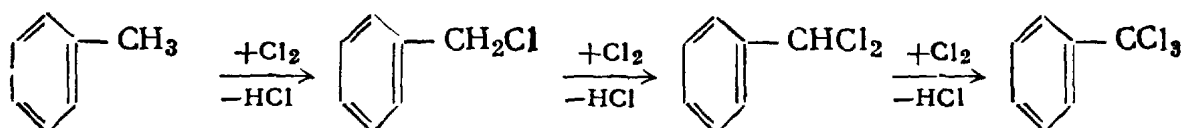
Хлор, бром и фтор в молекулах красителя придают ему повышенную светопрочность и улучшают другие показатели. Иногда меняются цветовые оттенки красителя. Например, пигмент голубой фталоцианиновый после хлорирования переходит в пигмент зеленый фталоцианиновый. Броминдиго (5,5',7,7'-тетраброминдиго) превосходит индиго по тону и прочности и т. п.

Хлорирование наряду с сульфированием и нитрованием — один из основных методов введения в ароматическое соединение заместителей. Хлор может быть обменян на многие другие группы.

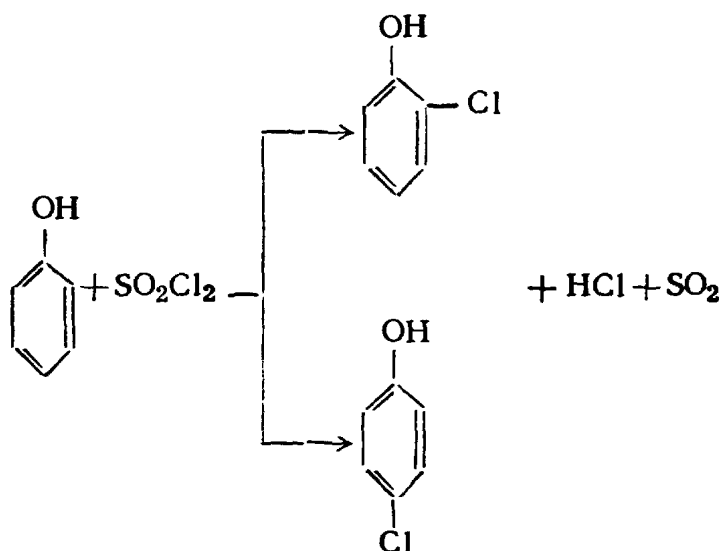
NH_2 , NHAik , OH , OAik и т. п. Если хлорируют в присутствии катализаторов (FeCl_3 , AlCl_3 , SbCl_5), происходит замещение атомов водорода в ароматическом ядре; в отсутствие катализатора хлор присоединяется. Замещение идет ступенчато по схеме



Если у ядра есть боковая цепь, то в отсутствие катализатора замещение водорода идет в этой цепи



Скорость этого хлорирования довольно мала, поэтому его инициируют, добавляя перекись, либо облучая массу ультрафиолетовым светом. Фенол, подобно бензолу и его гомологам, без катализатора также хлорируется медленно; коэффициент использования хлора низкий. Поэтому чаще хлорируют его хлористым сульфуром



Хлорпроизводные антрахинона получают либо обменом сульфогруппы на хлор при окислительном хлорировании (α -хлорантрахинон), либо конденсацией хлорзамещенных бензоилбензойной кислоты (β -хлорантрахинон).

В лаборатории хлорируют обычно газообразным хлором из стального баллона, вмещающего до 30 кг жидкого хлора. К верхней части баллона приварена горловина с запорным вентилем, соединенным с сифонной трубкой, доходящей почти до дна баллона. Баллон с хлором перед началом хлорирования устанавливают

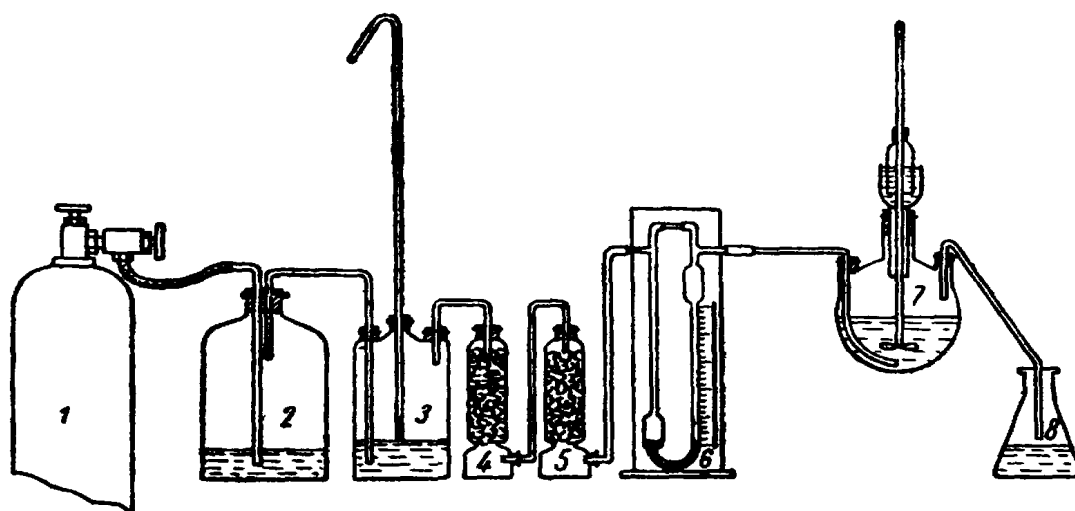


Рис. 8. Схема хлорирования бензола:

1 — баллон с хлором; 2 — склянка с серной кислотой для сушки хлора; 3 — предохранительная склянка с гидравлическим затвором; 4 — склянка со стеклянной ватой для улавливания брызг серной кислоты; 5 — склянка с хлористым кальцием; 6 — реометр; 7 — реакционная колба; 8 — колба с водой для улавливания хлористого водорода]

в вытяжном шкафу вертикально, головкой вниз, а если нет сифона, — головкой вверх. Собирают прибор, как показано на рис. 8. После того как убедятся в правильности сборки и в герметичности прибора (проба с аммиаком, стр. 34), в реакционную колбу загружают хлорируемое вещество, катализатор и начинают пропускать хлор. С этой целью, не открывая микровентиль, открывают примерно на $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ оборота запорный вентиль. Микровентилем регулируют скорость подачи газа так, чтобы она была не выше 500 мл/мин. Все время следят за показаниями реометра. Закрывают баллон в обратном порядке: сначала микровентиль, затем запорный вентиль.

Конец реакции определяют по плотности хлорированной массы (см. получение хлорбензола) или по ее привесу (см. хлорирование толуола).

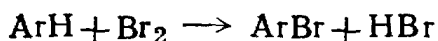
При хлорировании газообразным хлором реакция идет ступенчато — образующиеся вначале монохлорпроизводные частично хлорируются дальше. Поэтому реакционная масса представляет

собой смесь различных продуктов. Когда хотят получить массу определенного состава, процесс ведут в оптимальных условиях, по рецепту, строго соблюдая температуру, скорость пропускания хлора — до определенной плотности.

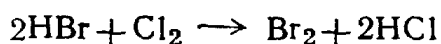
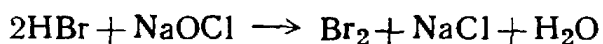
Прервать процесс хлорирования на ночь или даже на несколько дней можно в любое время.

От хлорированной массы отдувают сухим воздухом хлор и хлористый водород и массу перегоняют. Если хлорировалось ядро, отдувки недостаточно, поэтому массу дополнительно промывают раствором щелочи и водой. Промывание щелочью и водой ω -хлорзамещенных недопустимо, так как при этом хлор легко обменивается на оксигруппу.

Бромируют часто элементарным бромом по схеме:



Чтобы полнее использовать дорогостоящий бром, бромировать рекомендуется либо в присутствии окислителей, либо пропуская в реакционную массу хлор. Вытесненный из бромистого водорода бром вновь вступает в реакцию



В этом случае расход брома составляет около 0,7 моль на 1 моль бромируемого соединения.

В настоящее время большое применение находят фторпроизводные. Их получают обменом хлора на фтор из хлорпроизводных фтористоводородной кислоты или ее солей.

МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ ПРИ ГАЛОГЕНИРОВАНИИ

1. Галогены, а также образующиеся в процессе реакции галогеноводороды действуют на дыхательные пути и легкие, вызывая сильный кашель, головную боль, отек легких, а в больших концентрациях — и удушье. Поэтому процесс вести только в вытяжном шкафу. При первых признаках отравления пострадавшего удалить из лаборатории и направить в медпункт.

2. С жидким бромом работать в резиновых перчатках, так как попадание брома на кожу вызывает трудно заживающие язвы.

3. Хлорируя или бромируя, время от времени проверять палочкой, смоченной в аммиаке, все соединения прибора. Обнаружив утечку хлора (белое облако), немедленно прекратить подачу газа, устранить неисправность и только после этого продолжать работу.

4. При хлорировании толуола образуется хлористый бензил, который раздражает слизистые оболочки глаз. Поэтому хлорировать и разгонять продукты реакции в вытяжном шкафу.

5. Бензол, толуол, фенол ядовиты. О мерах предосторожности при работе с ними см. стр. 10, 65.

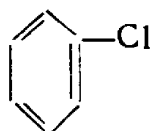
6. Галогены сильно разрушают каучук. Поэтому при сборке прибора делать как можно меньше соединений из каучука, а в тех случаях, где без этого не обойтись, соприкосновение его с хлором и бромом должно быть минимальным (соединять трубки встык).

7. Чтобы уменьшить коррозию, выделяющийся в процессе реакции галогеноводород улавливать водой, раствором соды или щелочи. Конец отводной трубки держать над жидкостью, иначе за счет образования соли в трубке может создаться давление в системе, которое выбросит серную кислоту из предохранительной склянки прибора.

ХЛОРИРОВАНИЕ

Хлорбензол

Мол. м. 112,5



В четырехгорлую колбу емкостью 300—400 мл, снабженную мешалкой, термометром, барботером и холодильником с отводной трубкой для улавливания хлористого водорода (см. рис. 8), загружают 200 г (2,5 моль) сухого бензола (ГОСТ 8448—57, чистый или для нитрации) и 2 г железа (растертую в порошок чугунную стружку). Интенсивно размешивая, пропускают через бензол со скоростью 200—250 мл/мин сухой хлор. Температура поднимается до 40—45°, при которой хлорируют до получения реакционной массы, пл. 1,07—1,11. Плотность определяют, внося каплю реакционной массы в растворы серной кислоты, пл. 1,07 и 1,11. Если капля опускается на дно в первом растворе и плавает во втором, то хлорированная масса имеет нужную плотность.

По окончании процесса массу фильтруют, промывают сначала водой, затем 10%-ным раствором щелочи и опять дважды водой. Продукт сушат над хлористым кальцием и разгоняют в колбе Фаворского с елочным дефлегматором длиной 40 см. Собирают фракции: выкипающие до 124°, в интервале 124—134° (хлорбензольная фракция), от 134 до 170° (полихлориды).

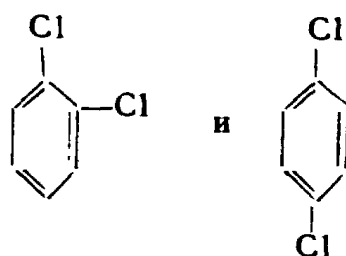
Хлорбензольную фракцию повторно разгоняют в колбе с дефлегматором длиной 75 см; собирают фракцию, выкипающую в интервале 131—132°.

Выход около 150—170 г (52—60% от теоретического).

Примечание. Хлорировать бензол на моноклорбензол можно и в присутствии окиси алюминия и алюмосиликатов (глины). Применяя Al_2O_3 , кроме продуктов замещения, получают до 5% продукта присоединения — гексахлорциклогексана.

n- и *o*-Дихлорбензолы

Мол. м. 147,0



При хлорировании бензола и образуются, кроме монохлорбензола, ди-, три- и другие полихлорзамещенные.

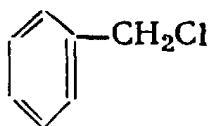
Дихлорбензол получают, хлорируя бензол или хлорбензол, как указано на стр. 35, при 50—60° до плотности 1,2—1,24. Реакционную массу перегоняют, собирая фракции: кипящие до 165°, от 165 до 185°, выше 185°.

n-Дихлорбензол из фракции, кипящей в интервале 165—185°, выделяют вымораживанием при —10°. Его выход — 30—40% от теоретического. Т. пл. 50—53°.

Маточник после отделения *n*-дихлорбензола используют как растворитель.

Хлористый бензил

Мол. м. 126,5



В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную термометром и барботером, загружают 92 г (1 моль) сухого толуола (ГОСТ 1930—56, чистый) и 0,12 г перекиси бензоила. Взвешивают колбу, присоединяют обратный холодильник, соединяют барботер с системой подачи хлора (см. рис. 8). Толуол нагревают на водяной бане до 90°; через него со скоростью 90—100 мл/мин пропускают 3—4 ч сухой хлор. Израсходовав 19—22 л хлора, прекращают его подачу, реакционную колбу отсоединяют и вновь взвешивают. Хлорирование считают оконченным, если масса увеличится на 30—32 г.

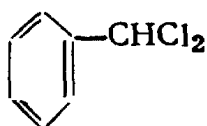
Отключив реакционную колбу от прибора, соединяют барботер с осушительной склянкой с серной кислотой, а холодильник — с водоструйным насосом; в течение часа через реакционную массу просасывают воздух. Сухую массу переливают в колбу Вюрца и перегоняют, собирая фракции: кипящие до 170°, в интервале 170—182° (хлористый бензил). Третья фракция — остаток.

Вторую фракцию разгоняют на колонке (5—10 теоретических тарелок) и собирают из нее фракцию с т. кип. 176—180°. Выход 90—100 г (71—79% от теоретического).

Примечание. Хлорирование при ультрафиолетовом свете ведут в трехгорлой кварцевой колбе емкостью 250 мл. Рекомендуется брать осветитель с ртутно-кварцевыми лампами ПРК-2 и ПРК-4.

Бензальхлорид

Мол. м. 161



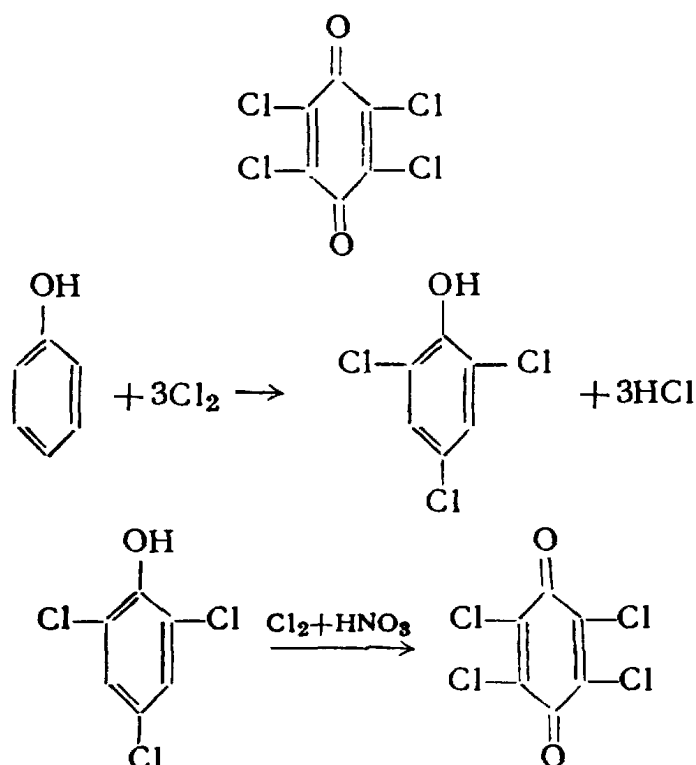
Хлорирование толуола на бензальхлорид ведут так же, как и на бензилхлорид. В реакционную колбу загружают 92 г (1 моль) толуола и 0,2 г перекиси бензоила. Тoluол нагревают до 90° и через него 7 ч пропускают сухой хлор со скоростью 100—120 мл/мин. Расход хлора — 42—50 л, привес около 75—80 г.

Реакционную массу по окончании процесса продувают сухим воздухом и разгоняют под вакуумом. Основная фракция — это фракция, выкипающая при 82—87° и 12 мм рт. ст.

Выход 95—110 г (60—70% от теоретического).

Тетрахлор-*p*-бензохинон (хлоранил)

Мол. м. 243,9



В четырехгорлую колбу с конусным дном емкостью 500 мл, снабженную мешалкой, термометром, барботером и газоотводной трубкой, загружают 23,5 г (0,25 моль) фенола и 200 мл 30%-ной соляной кислоты. Колбу помещают в водяную баню и нагревают до 70°; 20 ч, интенсивно помешивая, пропускают через смесь хлор из баллона со скоростью 200—250 мл/мин. Последние 3 ч реакцию ведут при 80—85°.

По окончании процесса к реакционной массе 1 ч прибавляют по каплям 100 мл 30%-ной азотной кислоты. Смесь нагревают до 80—85° и размешивают 10 ч, после чего несколькими порциями

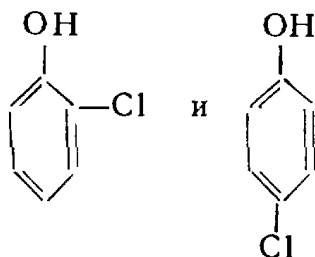
прибавляют еще 30—40 мл 56%-ной азотной кислоты. Продолжают размешивать до тех пор, пока в маслянистой капле не исчезнет красного цвета вещество. Это занимает примерно 10 ч.

Для выделения тетрахлорбензохинона массу охлаждают до комнатной температуры и разбавляют 200 мл холодной воды. Осадок отфильтровывают, промывают сначала водой (до $\text{pH} > 5$), затем метиловым спиртом (10—15 мл) и сушат при 70° .

Выход 22—24 г (33—36% от теоретического). Т. пл. $286\text{--}291^\circ$.

о- и п-Хлорфенолы

Мол. м. 128,5



В четырехгорлую колбу емкостью 400—500 мл, снабженную мешалкой, термометром, капельной воронкой и газоотводной трубкой, загружают 94 г (1 моль) фенола. Колбу нагревают. Как только начнет плавиться фенол, к нему, хорошо размешивая, прибавляют по каплям 10—15 г хлористого сульфурила. Смесь охлаждают до 20° и продолжают прибавлять хлористый сульфурин, следя за тем, чтобы температура не поднималась выше $20\text{--}22^\circ$. Общий расход хлористого сульфурила — 150 г (1,1 моль). Продолжительность хлорирования — около 15 ч.

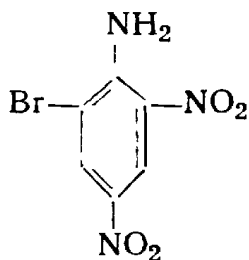
По окончании процесса реакцию массу охлаждают до 10° и продувают сухим воздухом (см. получение хлористого бензила, стр. 36). Продукт переносят в колбу Фаворского с дефлегматором высотой 10—20 см и перегоняют под вакуумом. Собирают о-хлорфенольную фракцию с т. кип. $70\text{--}80^\circ$ при 20 мм рт. ст. или $80\text{--}90^\circ$ при 40 мм рт. ст. и п-хлорфенольную с т. кип. $110\text{--}115^\circ$ при 20 мм рт. ст. или $125\text{--}130^\circ$ при 40 мм рт. ст.

Выход о-хлорфенола 30—33 г (23—26% от теоретического), т. кип. $172\text{--}174^\circ$; выход п-хлорфенола 75—80 г (54—62% от теоретического), т. пл. $35\text{--}37^\circ$.

БРОМИРОВАНИЕ

2,4-Динитро-6-броманилин

Мол. м. 262



В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником с газоотводной трубкой для улавливания бромистого водорода, загружают 18,3 г (0,1 моль) 2,4-динитроанилина (т. пл. 174°), 50 мл 90%-ной уксусной кислоты и 32 г (0,2 моль) брома. Раствор кипятят 10 ч. Выделяющийся в процессе реакции бромистый водород улавливают водой.

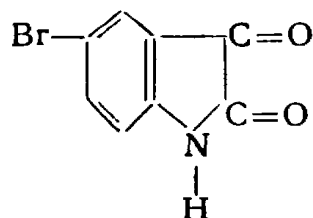
По окончании процесса реакцию массу охлаждают до комнатной температуры. Выделившийся желтый осадок 2,4-динитро-6-броманилина отфильтровывают, промывают 5—7 мл 90%-ной уксусной кислоты и сушат при 60°.

Выход 24—25 г (92—96% от теоретического). Т. пл. 148—150°.

Технический продукт очищают, перекристаллизовывая из уксусной кислоты. Т. пл. 151—152°.

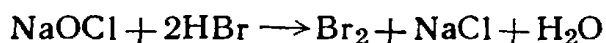
5-Бромизатин

Мол. м. 226



В четырехгорлую колбу емкостью 300 мл, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, наливают 150 мл воды и 10—15 мл концентрированной соляной кислоты. Раствор охлаждают ледяной водой до 5—10° и загружают в него в течение 10 мин 14,7 г (0,1 моль) изатина. Под слой реакционной массы медленно впускают раствор 11,5 г (0,07 моль) брома в 25 мл концентрированной соляной кислоты (пл. 1,17—1,19). Температура не должна подниматься выше 10—15°.

Когда прибавят весь раствор брома, 4—6 ч при 15—17° приливают по каплям рассчитанное по уравнению реакции количество раствора гипохлорита натрия



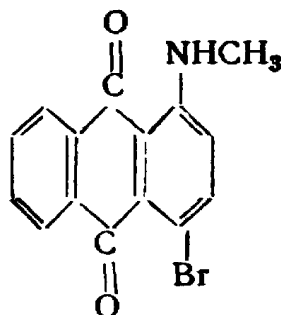
Процесс считают оконченным, если фильтрат пробы с бромом не дает осадка. Избыток брома связывают бисульфитом натрия, контролируя полноту удаления действием пробы на иодкрахмальную бумажку. Бромизатин отфильтровывают, промывают 400 мл воды и сушат при 100°.

Выход 20—21 г (90—93% от теоретического). Т. пл. 250—251°.

П р и м е ч а н и е Раствор гипохлорита готовят пропусканием сильной струи хлора в охлажденную до —10° смесь 400 г льда и 400 мл 40%-ного раствора едкого натра. Хлор при этой температуре пропускают до тех пор, пока количество раствора не увеличится на 71 г. Перед употреблением гипохлорит анализируют (стр. 286).

N-Метил-1-амино-4-бромантрахинон

Мол. м. 316,1



В четырехгорлую колбу емкостью 700—800 мл, снабженную мешалкой, термометром, капельной воронкой и обратным холодильником, загружают 100 мл воды, 150 г льда, 6—7 мл концентрированной соляной кислоты и 23,7 г (0,1 моль) 1-метиламиноантрахинона. Смесь тщательно размешивают до получения однородной суспензии и в нее при температуре не выше 4°, хорошо размешивая, прибавляют по каплям охлажденный до 10° раствор 11,4 г (0,07 моль) брома (4 мл) в 200 мл 10%-ной соляной кислоты.

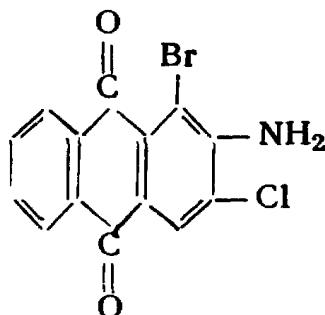
Когда прильют весь раствор брома, массу при температуре не выше 3—5° размешивают 30 мин. Затем к ней при той же температуре прибавляют 3 ч по каплям 50 мл раствора гипохлорита натрия, содержащего 80 г/л активного хлора (получение гипохлорита см. на стр. 39).

По окончании бромирования в массу вносят 10—15 мл 40%-ного раствора бисульфита натрия, связывающего избыток брома, и нагревают до 80°. Осадок N-метил-1-амино-4-бромантрахинона отфильтровывают горячим и промывают горячей водой, нагретой до 70°. Сушат продукт при 80—90°.

Выход 28—30 г (89—95% от теоретического). Т. пл. 188—191°.

1-Бром-2-амино-3-хлорантрахинон

Мол. м. 336,5



В трехгорлую колбу емкостью 250—300 мл, снабженную мешалкой и термометром, загружают 90 мл моногидрата. При 25—30° к нему, хорошо размешивая, постепенно, небольшими порциями, добавляют 25,3 г (0,1 моль) 2-амино-3-хлорантрахинона. Смесь размешивают до полного растворения аминохлорантрахинона:

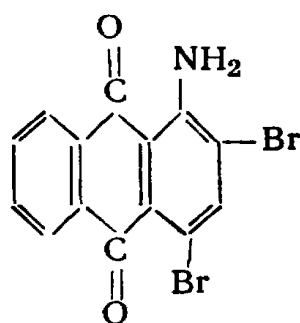
в пробе, рассматриваемой под микроскопом, не должно быть кристаллов. Раствор, энергично размешивая, при температуре не выше 20° вливают по каплям в трехгорлую колбу, наполненную 900 мл воды. Колба должна находиться в бане со льдом. Туда же из капельной воронки 30 мин при 18—20° прибавляют 18 мл брома.

Когда внесут весь бром, содержимое колбы продолжают размешивать при той же температуре 3 ч. Затем раствор нагревают до 95° и размешивают еще 2 ч. Массе дают остыть до комнатной температуры, осадок продукта отфильтровывают и промывают сначала горячей, а затем холодной водой до отрицательной реакции на конго-бумажку. Сушат бромаминохлорантрахинон при 90—100°.

Выход — 30—32 г (90—95% от теоретического). Т. пл. 232—234°.

2,4-Дибром-1-аминоантрахинон

Мол. м. 381



В трехгорлую колбу емкостью 2 л, снабженную мешалкой, термометром и капельной воронкой, загружают 45 г 90%-ной или соответствующее количество другой концентрации технической бромаминовой кислоты (0,1 моль натриевой соли 1-амино-4-бромантрахинон-2-сульфоокислоты) и 1200 мл воды. Бромаминовую кислоту растворяют, нагревая, раствор охлаждают до комнатной температуры и в него 1 ч 40 мин по каплям прибавляют 17 г (0,105 моль) брома. Смесь не должна нагреваться выше 24°.

Когда внесут весь бром, массу размешивают 10—15 мин и проверяют окончание реакции. Ее считают оконченной, если отсутствует бромаминовая кислота (вытек пробы бесцветный) и есть бром (иодкрахмальная бумажка синее). Затем медленно 1—1,5 ч массу нагревают до 75—80° и фильтруют горячей. Осадок дибром-аминоантрахинона на фильтре промывают горячей водой и сушат при 60—80°.

Выход 32—34 г (85—90% от теоретического). Т. пл. 224—225°.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ

Весьма существенную роль в производстве промежуточных продуктов и красителей играют аминсоединения. Ароматические амины и их замещенные применяются в производстве красителей почти всех классов и прежде всего азокрасителей. Из них же готовят

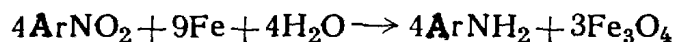
ускорители вулканизации каучука и антиоксиданты, проявители в фотографии, лекарственные препараты и т. д.

Ароматические амины получают обычно восстановлением нитросоединений, реже нитрозо- и азосоединений. Бензидин и его производные образуются в результате перегруппировки гидразосоединений в кислой среде. В производстве аминов существенную роль играет также метод обмена галогенов, окси- и сульфогрупп на аминогруппу (см. стр. 71, 73, 83).

В качестве восстановителей нитро- и нитрозосоединений при получении аминов чаще всего пользуются чугунной стружкой в среде электролитов (среда слабокислая или нейтральная), цинковой пылью в щелочной среде, сернистыми щелочами и солями сернистой кислоты. Препаративное значение имеет восстановление в кислой среде цинком, оловом, хлористым оловом, хлористым титаном и др. В настоящее время начинает широко применяться каталитическое восстановление водородом и электрохимическое восстановление.

Природа восстановителя существенно сказывается на процессе. Так, восстанавливая нитробензол и *о*-нитроанизол чугунной стружкой в среде электролита, получают анилин и *о*-анизидин, цинком в щелочной среде — гидразосоединения. *м*-Динитробензол до *м*-фенилендиамина восстанавливают чугунной стружкой в среде электролита, а частичное восстановление его до *м*-нитроанилина ведут гидросульфидом натрия.

Восстановление с применением чугунной стружки



В лабораторных условиях процесс ведут большей частью в чугунных открытых или закрытых котелках емкостью от 1 до 5 л, снабженных якорной мешалкой, доходящей почти до дна аппарата, и гильзой для термометра (рис. 9; см. также рис. 2 на стр. 8). Выбор котелка зависит не только от объема реакционной массы, но и от летучести нитро- и аминсоединения. Водные растворы нитросульфокислот, объемы которых обычно велики и во время реакции частично упариваются, восстанавливают в открытых котелках, летучие соединения — в закрытых с обратным холодильником.

Обычно берут серый чугун; электролит — чаще всего железные соли соляной, серной и уксусной кислот, полученные непосредственно в реакционном аппарате нагреванием стружки с небольшим количеством кислоты. Процесс ведут при кипении, хорошо размешивая и постепенно прибавляя нитросоединения (при восстановлении в открытых котелках объем реакционной массы должен оставаться постоянным). Последующие порции вносят только после полного восстановления предыдущей.

Если в реакционной массе есть чугунная стружка и ионы двухвалентного железа (проба капли реакционной массы с раствором

сернистого натрия должна давать черное окрашивание по месту соприкосновения вытеков), процесс контролируют, определяя содержание амина и нитросоединения. С этой целью из закрытых котелков отбирают две пробы по 5 мл. Содержание амина определяют методом диазотирования — в одной из проб непосредственно, во второй — после дополнительного восстановления цинком в кислой среде. Реакцию считают оконченной, если разница в расходе 0,5 н. раствора нитрита натрия на обе пробы не превышает 0,3—0,5 мл. Качественно конец восстановления определяют также по изменению цвета конденсата, стекающего из холодильника. Он должен быть бесцветным или молочно-белым.

При восстановлении в открытых котелках о конце реакции часто судят по бесцветному или слабоокрашенному вытеку. Если получают м-фенилендиамин и толуилендиамин, то определение конца реакции следует вести в присутствии щелочи; окрашивание вытека указывает, что восстановление прошло не полностью.

Во всех случаях процесс контролируют, устанавливая наличие в реакционной массе ионов железа (проба на вытек с Na_2S). Это особенно важно при восстановлении солей нитросульфокислот, так как в результате гидролиза соли создается щелочная реакция среды и восстановление фактически приостанавливается.

Чтобы выделить амины, реакционную массу подщелачивают содой или гидроокисью кальция до отрицательной реакции на ион Fe^{2+} (проба с сернистым натрием). Анилин отгоняют с паром, о-анализин экстрагируют органическим растворителем. Нелетучие, растворимые в воде амины, например м-фенилендиамин, после отфильтрования железного шлама упаривают до определенной концентрации. Аминосульфо- или аминокарбоновые кислоты, например Т-кислоту, после отделения шлама выделяют, подкисляя фильтрат соляной или серной кислотой, а иногда высаливая поваренной солью.

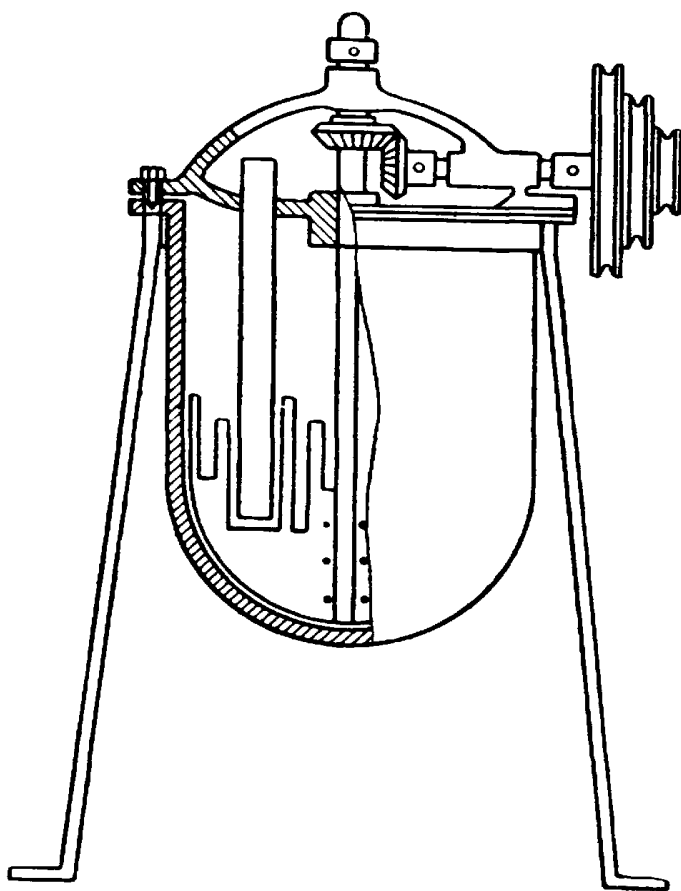
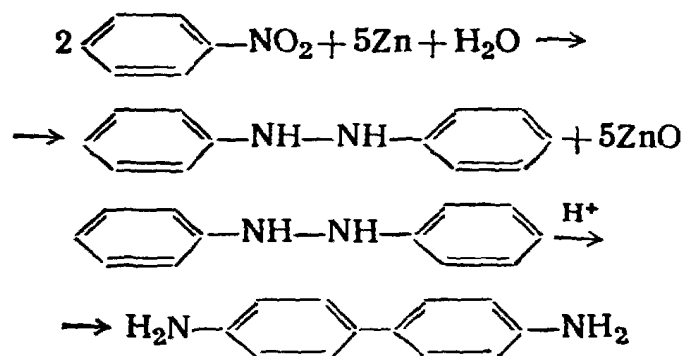


Рис. 9. Чугунный котелок для восстановления (открытого типа, с якорной мешалкой и гильзой для термометра)

Восстановление цинковой пылью в щелочной среде

В процессе реакции получают гидразосоединения, которые под действием серной или соляной кислоты перегруппировываются в бензидин или его производные

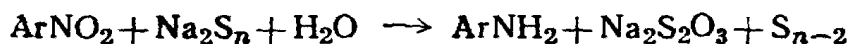
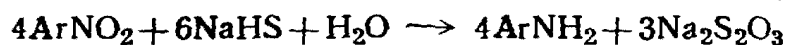
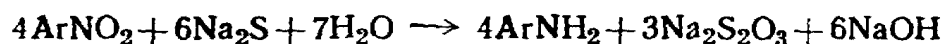


В лабораторных условиях восстановительный процесс наиболее целесообразно проводить в среде *o*-дихлорбензола, полихлоридов или сольвент-нафты при температуре около 100°. Щелочь и цинковую пыль в раствор нитросоединения загружают небольшими порциями в виде пасты, следя за тем, чтобы в колбе не накапливался цинк, иначе может выбросить массу из сосуда. Новую порцию цинка и щелочи прибавляют лишь после полного растворения цинка предыдущей порции.

Гидразосоединения в свободном состоянии обычно не выделяют, а сразу же их перегруппировывают. Гидразобензол и диметоксигидразобензол перегруппировывают в бензидин и дианизидин в органическом растворителе, а гидразобензолдисульфокислоту и гидразобензолдикарбоновую кислоту — соответственно в дисульфокислоту и в дикарбоновую кислоту бензидина — в водном растворе. Эти растворы нагревают с серной или соляной кислотой при 80—100°. Полученный диамин выделяют в виде трудно растворимого бензидинсульфата или в виде свободного основания.

Восстановление сернистыми щелочами

Сернистые щелочи — мягкие восстановители. Ими восстанавливают соединения с несколькими нитрогруппами (нитро- и азогруппами и т. п.), например *m*-динитробензол до *m*-нитроанилина, причем тогда, когда надо восстановить не все группы, а лишь одну из них. В качестве восстановителей берут растворы сульфида натрия Na_2S , гидросульфида натрия NaSH и полисульфидов натрия Na_2S_n



Восстановление сульфидом сопровождается накоплением в реакционной массе щелочи, которая часто способствует образованию побочных продуктов реакции — азоксисоединений. Это особенно вредно при восстановлении полинитросоединений. Поэтому сульфид натрия используют в большинстве случаев при восстановлении моонитропроизводных, например нитрофенола и 1,5-динитроантрахинона. Сульфид берут с избытком до 40%. Реакцию ведут при 120—125°, иногда под небольшим давлением — до 2 атм. Восстановление гидросульфидом и полисульфидами не сопровождается образованием свободной щелочи, а следовательно, и не образуются побочные продукты.

Применяются они для частичного восстановления полинитросоединений.

Процесс восстановления нитросоединений сернистыми щелочами контролируют тем, что проверяют, есть ли в реакционной массе восстановитель. Это особенно важно, если взят очень небольшой избыток восстановителя. Поступают так: на фильтровальную бумажку наносят каплю реакционной массы и каплю раствора уксуснокислого свинца. Если появится темный вытек, то восстановитель есть. Конец реакции, как правило, устанавливают по отсутствию желтого или оранжевого окрашивания вытека эфирного экстракта пробы с раствором едкого натра (см. 2,4-аминонитрофенол, стр. 59).

В зависимости от свойств образующихся аминов их выделяют различно: нерастворимые в воде отфильтровывают (лучше центрифугировать) или разделяют в делительной воронке; растворимые сначала нейтрализуют соляной или серной кислотой и уже затем отделяют. Так, в частности, извлекают 2,4-аминонитрофенол.

Восстановление водородом в присутствии катализаторов

Получение анилина, толуидинов, α -нафтиламина и некоторых других аминов в настоящее время в промышленности осуществляется каталитическим гидрированием соответствующих нитро- и нитрозосоединений. В качестве катализаторов гидрирования предложены никель, медь, платина, палладий и др. в виде порошков или металла на носителе (асбест, пемза, уголь), а также некоторые из них в виде скелетных катализаторов (никель).

В студенческом практикуме каталитическое восстановление нитросоединений рекомендуют проводить под давлением 50—60 атм в стальных автоклавах и без давления в паровой фазе, пропуская пары нитросоединения с водородом над катализатором при 300—340°. Часто нитро- и нитрозосоединения восстанавливаются в жидкой фазе водородом при обычном давлении и комнатной температуре (реже при 40—50°). В качестве катализаторов в этом случае применяют скелетный никелевый катализатор, платину и палла-

дий в виде черни или на угле. Процесс ведут в колбе или утке для гидрирования, энергично встряхивая смесь (рис. 10).

Контролируют процесс восстановления по расходу водорода, изменению давления или объема. Реакцию считают оконченной, если прекратится поглощение водорода.

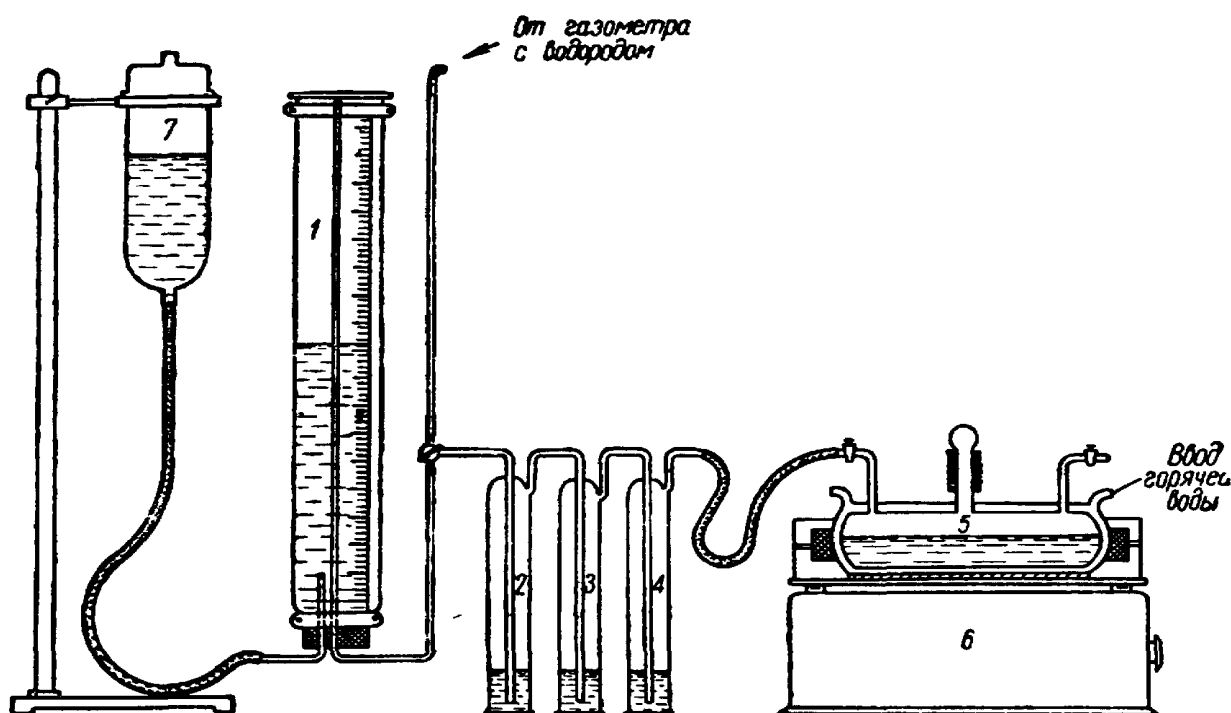


Рис. 10. Прибор для восстановления водородом:

1 — мерный цилиндр с водородом; 2 — промывная склянка с раствором марганцовокислого калия; 3 — промывная склянка с раствором едкого натра; 4 — склянка для улавливания брызг; 5 — утка для гидрирования с водяной рубашкой для обогрева; 6 — встряхивающая машина; 7 — напорная склянка с водой

МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ

1. Аминосоединения, не содержащие в молекулах кислых групп,— яды, действующие на кровеносную систему. В организм человека они могут попасть через дыхательные пути, с пищей и через кожу. Поэтому работать с ними только в вытяжном шкафу и строго соблюдать правила личной гигиены! Если амин попал на кожу, пораженное место сначала тщательно промыть теплой водой, подкисленной уксусной кислотой, затем большим количеством воды.

2. Бензидин, α -нафтиламин вследствие наличия в нем β -нафтил-амина и некоторые другие амины при продолжительном воздействии способны вызывать злокачественные опухоли мочевого пузыря. Поэтому надо всячески избегать соприкосновения с ними.

3. О мерах предосторожности при работе с нитросоединениями см. нитрование (стр. 22) и обмен хлора на аминогруппу (стр. 75).

4. О признаках отравления аминами и нитросоединениями и об оказании первой помощи см. стр. 22.

5. Восстановление сернистыми щелочами, вспомогательные операции (растворение сернистого натрия, приготовление растворов полисульфида и гидросульфида), обработка реакционной массы могут сопровождаться выделением сероводорода. Сероводород — сильный яд, действующий на центральную нервную систему, вызывая судороги и потерю сознания. Поэтому указанные операции вести в вытяжном шкафу. Попадание сероводорода в лабораторию недопустимо. При отравлении пострадавшего немедленно вывести на свежий воздух и доставить на медпункт.

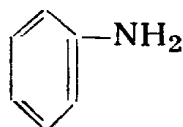
6. Смесь водорода с воздухом огне- и взрывоопасна, особенно в присутствии катализатора. Отработанный катализатор часто достаточно активен и может самовоспламениться. Гидрирование вести в вытяжном шкафу. Перед заполнением водородом, а также после восстановления систему продуть инертным газом (гелий, аргон). Категорически запрещается добавление катализатора в атмосфере водорода. Недопустимо высыхание катализатора на фильтре при фильтровании реакционной массы.

Хранить отработанный катализатор либо под водой (или в другом растворителе), либо в закрытых склянках с притертой пробкой вдали от горючих жидкостей.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЧУГУННОЙ СТРУЖКОЙ В СРЕДЕ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Анилин

Мол. м. 93,1



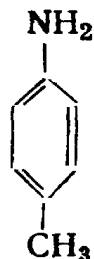
В чугунный котелок емкостью 1 л (см. рис. 2, стр. 8), снабженный обратным холодильником и капельной воронкой, загружают 200 г измельченных чугунных стружек, 300 мл воды и 20 мл концентрированной соляной кислоты. Для протравки железа смесь кипятят 5 мин. Хорошо помешивая, в кипящую массу 40—45 мин приливают по каплям 123 г (1 моль) нитробензола и продолжают кипятить до полного восстановления нитробензола. Восстановление считают окончанным, если из холодильника стекает бесцветный дистиллят или капля реакционной массы дает бесцветный вытек.

По окончании процесса реакционную массу обрабатывают 15 г соды или эквивалентным количеством извести, рН 9—9,5 (покраснение бриллиантовой желтой бумажки). Анилин отгоняют с водяным паром непосредственно из котелка. Дистиллят насыщают солью до получения примерно 20%-ного ее раствора. Анилин отделяют в делительной воронке и сушат над твердым едким натром. После этого его перегоняют, собирая фракцию, кипящую при 182—184°.

Выход 80—85 г (86—91% от теоретического).

***p*-Толуидин**

Мол. м. 107,1



o- и *p*-Нитротолуолы восстанавливают аналогично нитробензолу (см. стр. 47).

Смесь, состоящую из 200 г чугунной стружки, предварительно обработанной 20 мл концентрированной соляной кислоты, и 250 мл воды, нагревают до 85°. В течение часа добавляют к смеси 137 г (1 моль) расплавленного *p*-нитротолуола, доводят до кипения и кипятят несколько часов. Восстановление считают оконченным, если из обратного холодильника стекает бесцветный дистиллят.

По окончании восстановления реакцию массу обрабатывают содой до pH 9—9,5. *p*-Толуидин отгоняют с водяным паром, отфильтровывают и сушат при комнатной температуре.

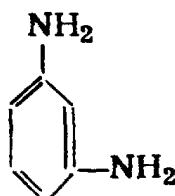
Выход 91—100 г (85—93% от теоретического). Т. пл. 43—45°.

Аналогично восстанавливают *o*-нитротолуол до *o*-толуидина. Для выделения *o*-толуидина дистиллят после перегонки с паром разделяют в делительной воронке, и аминосоединение перегоняют в колбе Вюрца. Собирают фракцию с т. кип. 198—201°.

Выход *o*-толуидина 85—96% от теоретического.

***m*-Фенилендиамин**

Мол. м. 108,1



В чугунный котелок емкостью 1 л загружают 500 мл воды, 260 г чугунных стружек и 10 г концентрированной серной кислоты. Чтобы протравить железо, массу кипятят 30 мин. Затем 2 ч в кипящий раствор, хорошо размешивая, порциями по 2—3 г прибавляют 168 г (1 моль) *m*-динитробензола. Массу продолжают размешивать до полного восстановления динитробензола. Восстановление считают оконченным, если проба капли реакционной массы на фильтровальной бумаге дает почти бесцветный вытек, быстро краснеющий на воздухе.

По окончании восстановления для удаления железа реакционную массу обрабатывают 25 мл известкового молока (6 г CaO) или эквивалентным количеством соды, разбавляют водой до 800 мл

и кипятят час. Осаждение железа считают полным, если в вытеке пробы с раствором сернистого натрия не видно черного окрашивания. В противном случае в массу добавляют известковое молоко (или соду) и кипятят еще 0,5 ч. По осаждении железа массу фильтруют, шлам промывают 300 мл горячей воды. Если берут известковое молоко, еще горячий фильтрат (60—70°) обрабатывают 20 мл 10%-ного раствора гидрокарбоната натрия. Нагретый до кипения раствор фильтруют и выделяют *м*-фенилендиамин. Его можно выделить двумя способами.

1. Упаривают раствор до 140—160 мл, из которого по охлаждению до 10—12° выпадает осадок. Его отфильтровывают (лучше центрифугировать) и промывают небольшим количеством холодной воды. Для обезвоживания полученный кристаллический продукт выдерживают 4—5 ч в вакуум-сушильном шкафу при 85°.

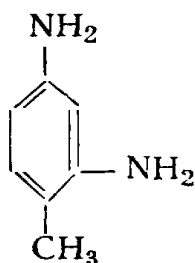
Выход кристаллического *м*-фенилендиамина 61—62 г (56—57% от теоретического). Т. пл. 61—62°. Из фильтрата последующим упариванием удастся выделить еще до 20 г фенилендиамина.

2. Упаривают фильтрат под вакуумом 60—90 мм рт. ст. (см. рис. 6, стр. 24), *м*-фенилендиамин перегоняют в вакууме. Собирают фракцию с т. кип. 140—145° при 5 мм рт. ст., или 160—165° при 20 мм рт. ст.

Выход 78—82 г (72—76% от теоретического). Т. пл. 61—62°.

2,4-Толуилендиамин

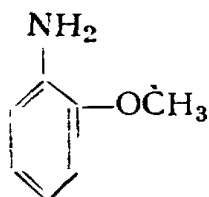
Мол. м. 122,1



2,4-Толуилендиамин получают аналогично *м*-фенилендиамину. Из 182 г (1 моль) динитротолуола образуется около 85 г технического продукта (70% от теоретического). Т. пл. 96—97°.

о-Анизидин

Мол. м. 123,1



o-Нитроанизол восстанавливают аналогично нитробензолу (см. стр. 47). В смесь 200 г чугунных стружек, 100 мл воды и 10 мл концентрированной соляной кислоты, нагретую до кипения, хорошо размешивая, 2 ч небольшими порциями прибавляют 153 г (1 моль) *o*-нитроанизола. Кипятят 2 ч и отбирают пробу. Восстановление считают оконченным, если проба реакционной массы полностью растворяется в разбавленной соляной кислоте, образуя прозрачный раствор.

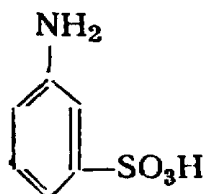
Чтобы выделить продукт реакции, массу при 60° обрабатывают содой до щелочной реакции на бриллиантовую желтую бумажку. *o*-Анизидин экстрагируют хлорбензолом в 3—4 приема, беря растворителя каждый раз 100—75 мл (всего 300 мл). Для очистки технического *o*-анизидина к хлорбензольному раствору добавляют 1 г активированного угля, раствор доводят до кипения и фильтруют. После отгонки растворителя анизидин перегоняют в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 115—118° при остаточном давлении 20 мм рт. ст., или 130—133° — 40 мм рт. ст.

Выход 100—110 г (80—90% от теоретического). Т. кип. 215—216°.

Аналогично восстанавливают 4-хлор-2-нитроанизол. Выход 2-амино-4-хлоранизола по стадии восстановления — около 90% от теоретического. Т. пл. 78—79°.

Метаниловая кислота

Мол. м. 173,1



В чугунный котелок емкостью 3 л загружают 250 г чугунной стружки и 400—500 мл раствора соли *m*-нитробензолсульфокислоты (получение см. стр. 11). Массу, размешивая, нагревают до кипения; 1—2 ч прибавляют к ней небольшими порциями остаток раствора нитросоединения. Когда внесут всю нитросульфокислоту, реакционную массу кипятят еще час. Конец реакции определяют, нанося каплю массы на фильтровальную бумагу. Вытек должен быть почти бесцветным.

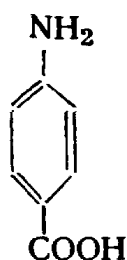
Когда окончится восстановление, реакционную массу обрабатывают содой или 50%-ным раствором едкого натра до щелочной реакции на бриллиантовую желтую бумажку и до отрицательной реакции с раствором сернистого натрия (проба на вытек). Железный шлам отфильтровывают и хорошо промывают водой, нагретой до 70—80°. Фильтрат и промывные воды упаривают до 500—550 мл (пл. 1,23—1,24), подкисляют концентрированной соляной или

40%-ной серной кислотой до pH 2—3 (кислая реакция на конго-бумажку). Мелкокристаллический осадок метаниловой кислоты отфильтровывают и сушат.

Выход 135—140 г продукта, содержащего 85—95%, или 115—125 г, 100%-ной метаниловой кислоты (66—72% от теоретического).

***p*-Аминобензойная кислота**

Мол. м. 137,1



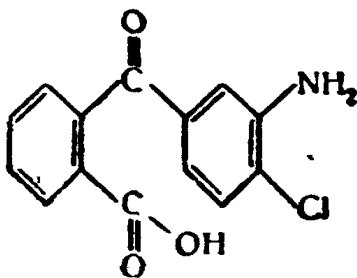
В чугунный котелок емкостью 1 л загружают 200 мл воды, 75 г измельченных чугунных стружек и 3 мл концентрированной серной кислоты. Массу нагревают и кипятят 10—15 мин. Затем небольшими порциями 30 мин вносят в нее 84 г (0,5 моль) *p*-нитробензойной кислоты. После 2—3-часового кипячения, хорошо размешивая, реакционную массу разбавляют 200 мл воды и охлаждают до комнатной температуры. Раствор обрабатывают содой до pH 9—9,5 (проба на бриллиантовую желтую бумажку). Железный шлам отфильтровывают и промывают два раза водой.

К фильтрату и промывным водам прибавляют 7 г уксуснокислого натрия: раствор подкисляют серной кислотой до pH 3—3,5. Раствор охлаждают до комнатной температуры. Выпавший осадок *p*-аминобензойной кислоты отфильтровывают, промывают небольшим количеством воды и сушат при 90—95°.

Выход 60—63 г (88—91% от теоретического). Т. пл. 185—187°.

3-Амино-4-хлорбензоил-2'-бензойная кислота

Мол. м. 265,7



Нитрование

В чугунный котелок емкостью 1 л загружают 520 г 2,5%-ного олеума. К нему, охлаждая котелок водой со льдом и хорошо размешивая, 2—2,5 ч прибавляют 130 г (0,5 моль) *n*-хлорбензоилбензойной кислоты. Температура не должна подниматься выше 25°. Когда загрузят всю кислоту, массу размешивают 30 мин. К ней 2—3 ч при температуре не выше 30° прибавляют по каплям нитрующую смесь состава: 52% HNO_3 и 48% H_2SO_4 — в количестве, эквивалентном 34 г (0,54 моль) азотной кислоты. Когда внесут всю нитрующую смесь, реакционную массу размешивают еще 30—40 мин. Затем ее охлаждают до 15—20° и при температуре не выше 30° (!) 3—4 ч, весьма энергично размешивая, вливают по каплям в стакан к 100 г льда. Выпавший осадок 3-нитро-4-хлорбензоил-2'-бензойной кислоты отфильтровывают через стеклянный фильтр. Осадок на фильтре промывают сначала два раза 65%-ной серной кислотой и далее горячей водой (70—80°) до $\text{pH} > 4,5$.

Восстановление

В чугунный котелок емкостью 1 л загружают 130 мл воды и 110 г чугунной стружки. Смесь нагревают до кипения, прибавляют 18 г хлористого аммония и протравливают стружку 30—40 мин. Проба с раствором сернистого аммония или сернистого натрия должна дать черное окрашивание.

Одновременно с протравливанием стружки готовят раствор натриевой соли нитрохлорбензоилбензойной кислоты. Для этого пасту кислоты суспендируют в 130 мл воды; суспензию нагревают до 80°. При этой температуре, хорошо размешивая, по каплям прибавляют 30—40%-ный раствор едкого натра до pH 7—7,2. Осадок при этом полностью растворяется. Под конец лучше вести нейтрализацию исходной нитрохлорбензолсульфокислотой.

Нагретый до 80° раствор натриевой соли осторожно, избегая вспенивания и хорошо размешивая, приливают по каплям к травленной чугунной стружке. Смесь кипятят до полного восстановления нитрокислоты. Реакцию считают оконченной, если в фильтрате пробы, предварительно обработанной 2%-ным раствором едкого натра, при подкислении концентрированной соляной кислотой не выпадает осадка.

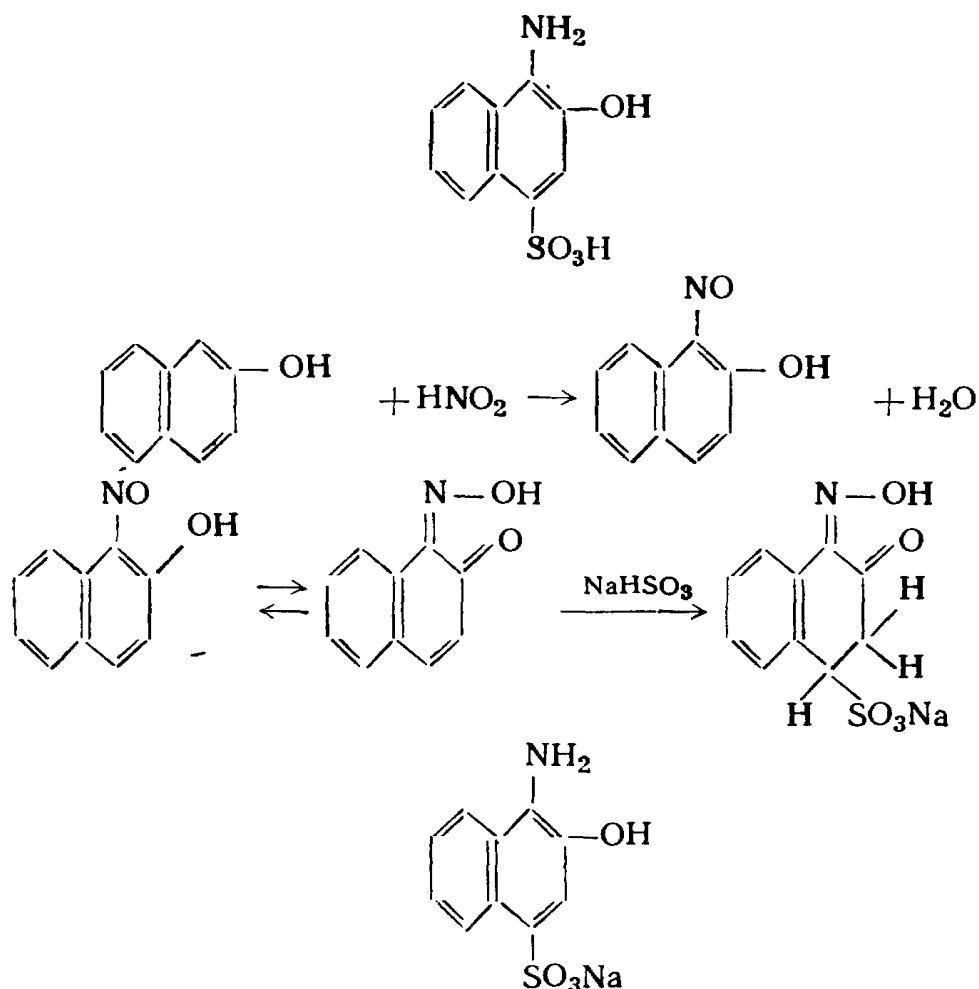
Когда закончится восстановление, в котелок загружают 18—20 г соды до щелочной реакции на бриллиантовую желтую бумажку и кипятят 30 мин. Шлам отфильтровывают и промывают водой. Фильтрат нагревают до 45—55°, хорошо размешивая, 3—4 ч приливают к нему 15—18 мл 75%-ной серной кислоты до pH 2—3. Выделившуюся аминоклорбензоилбензойную кислоту отфильтровывают, промывают холодной водой до $\text{pH} > 4,5$ (отрицательная реакция на конго-бумажку) и сушат при 80—90°.

Выход 97—103 г (70—75% от теоретического).

ВОССТАНОВЛЕНИЕ СЕРНИСТОЙ КИСЛОТЫ

1-Амино-2-нафтол-4-сульфокислота

Мол. м. 239,2



В толстостенный стакан емкостью 500 мл, снабженный мешалкой, термометром и капельной воронкой, загружают 190 мл воды, 36 г (0,25 моль) β -нафтола и 10,5 г едкого натра. Смесь нагревают до 60° и размешивают до полного растворения β -нафтола. Поместив стакан в баню со льдом, раствор охлаждают до 3° и приливают к нему охлажденный льдом до той же температуры раствор 17,5 г (0,25 моль) нитрита натрия в 50 мл воды. Из капельной воронки под слой жидкости, весьма энергично размешивая, прибавляют охлажденную до $0-5^\circ$ 20%-ную серную кислоту, пока не изменится цвет иодкрахмальной бумажки: pH среды 2—3. На это уходит примерно 100—150 мл 20%-ной H_2SO_4 . Температура не должна подниматься выше $5-7^\circ$.

Осадок нитрозосоединения отфильтровывают при $5-7^\circ$ и отжимают. Пасту взмучивают в 70 мл воды и нейтрализуют щелочью. Затем 30 мин прибавляют по каплям 100 мл 38%-ного раствора гидросульфита натрия. Можно брать эквивалентное количество NaHSO_3 другой концентрации.

Раствор нитрозосоединения в бисульфите должен быть нейтральным или слабощелочным. Если среда кислая, то прибавляют щелочь до pH 7,5—8 (проба на лакмус).

Раствор бисульфитного производного очищают от механических примесей фильтрованием. Фильтрат сливают в трехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником. К раствору, размешивая, приливают 45%-ную серную кислоту до кислой реакции (pH 2—3), нагревают до 60° и перемешивают при этой температуре 6—8 ч. Заменяв термометр барботером и присоединив обратный холодильник к водоструйному насосу, 30—40 мин просасывают через раствор воздух до удаления большей части сернистого газа. Излишняя продувка воздухом вредна, так как при полном отсутствии SO₂ аминафтол-сульфокислота может окислиться.

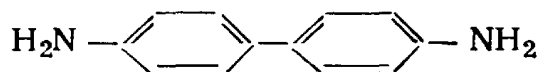
По удалении SO₂ массу разбавляют водой и фильтруют; осадок промывают до pH > 4,5. Сушат осадок при 70°.

Выход 60—62 г продукта, содержащего 85—90%, или 50—55 г, 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислоты (83—91% от теоретического).

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЦИНКОМ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Бензидин

Мол. м. 184,2



В четырехгорлую колбу емкостью 600—800 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, загружают 123 г (1 моль) свежеперегнанного нитробензола и 250 мл о-дихлорбензола (или технических полихлоридов, или сольвент-нафты). Смесь нагревают до 115—120°; хорошо размешивая, вносят в нее 5 мл 50%-ного раствора едкого натра и 10 г цинковой пыли, тщательно перемешанной с 5—8 мл дихлорбензола. Восстановление наступает быстро: уже через несколько минут цинк почти полностью исчезает. Если реакция не идет или идет очень медленно, рекомендуется нагреть смесь до 130° (не выше!) и размешивать до почти полного исчезновения цинковой пыли.

В реакционную массу опять попеременно вносят 50%-ный раствор едкого натра порциями до 10 мл и цинковую пыль порциями по 10 г, соблюдая при этом указанные предосторожности, так как в противном случае (с накоплением цинка на дне колбы) реакция может начаться мгновенно, и реакционную массу выбросит из колбы. Для восстановления необходимо 250 г 50%-ной щелочи и 260 г (в пересчете на 100%-ную) цинковой пыли, которые вносят в реакционную массу в течение 3—5 ч. Раствор сначала приобретает красный цвет, к концу реакции становится бесцветным. Если восстановление прошло не полностью (масса окрашена), добавляют

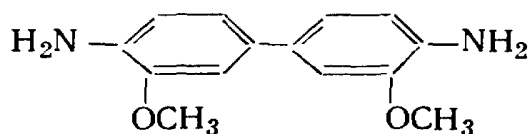
к массе несколько миллилитров воды и немного цинковой пыли и размешивают, нагревая, до обесцвечивания раствора.

Когда процесс окончен, массу разбавляют, размешивая, 250 мл воды и фильтруют. Осадок промывают небольшим количеством *o*-дихлорбензола. Дихлорбензольный слой отделяют в делительной воронке и затем смешивают с 400 г тонко измельченного льда. К смеси приливают 300 мл концентрированной соляной кислоты, нагревают до 80° и размешивают при этой температуре 3 ч. Затем массу разбавляют 500 мл горячей воды. *o*-Дихлорбензол отделяют в делительной воронке от водного раствора серноокислого бензидина. Дихлорбензольный раствор экстрагируют два раза водой. Раствор соли бензидина нагревают до 50° и фильтруют. Для выделения сульфата бензидина к фильтрату добавляют 100 г безводного серноокислого натрия (или 225 г кристаллического). После часового стояния серноокислый бензидин отфильтровывают, промывают водой и сушат на воздухе.

Выход 105—115 г технического продукта, содержащего серноокислый бензидин (74—82% от теоретического).

Дианизидин

Мол. м. 224,2



Нитроанизол (1 моль) восстанавливают до гидразосоединения аналогично нитробензолу, восстанавливаемому до гидразобензола (стр. 54). Однако этот процесс лучше вести в среде сольвент-нафты при температуре 80—90°. Восстановленную массу разбавляют 100 мл воды и фильтруют; окись цинка на фильтре промывают растворителем. Фильтрат разделяют в делительной воронке; водный слой дважды экстрагируют небольшим количеством сольвент-нафты.

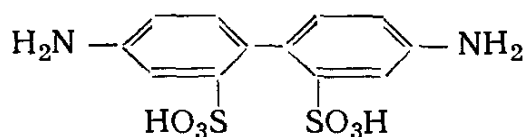
Перегруппировку гидразосоединения в дианизидин производят серной кислотой. В колбу, снабженную мешалкой и термометром, загружают 650 мл 23,5%-ной серной кислоты и 15 мл 38—40%-ного раствора бисульфита натрия. К этой смеси при 15—20° прибавляют раствор гидразосоединения. Смесь нагревают до 40—45° и размешивают при этой температуре 2—3 ч.

По окончании реакции в колбу добавляют 250 мл воды и соду до pH 8—8,2; нагревают при 90° до полного растворения дианизидина, который мог выкристаллизоваться. Горячую массу разделяют в делительной воронке. По охлаждении раствора сольвент-нафты до комнатной температуры из него выкристаллизовывается дианизидин, который отфильтровывают, промывают сначала тем же растворителем, а затем водой. Остатки сольвент-нафты рекомендуется отгонять с паром. Сушат продукт при комнатной температуре.

Выход 75—85 г (67—75% от теоретического). Т. пл. 131—132°.

Бензидин-2,2'-дисульфокислота

Мол. м. 344,2



В трехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой и термометром, вносят 70 мл воды, нагревают ее на водяной бане до 40—50°, прибавляют 90 г (0,4 моль) натриевой соли *m*-нитробензолсульфокислоты и 75 мл 50%-ного раствора едкого натра. Раствор нагревают до 90° и 5—6 ч, хорошо размешивая, загружают в него небольшими порциями 70—75 г 87—90%-ной цинковой пыли, или 1 моль в расчете на чистый Zn. Температура не должна подниматься выше 90—92°. Когда внесут всю цинковую пыль, содержимое размешивают еще 2 ч и оставляют на ночь.

На следующий день, весьма энергично размешивая, медленно поднимают температуру до 90—92°, прибавляют сначала 50 мл воды, а затем в течение 4—5 ч еще 25 г цинковой пыли. Размешивание продолжают до полного восстановления. Реакцию считают оконченной, если вытек пробы на фильтровальной бумаге бесцветный (невосстановленный продукт дает желтый вытек).

Восстановленную массу охлаждают до 50°, разбавляют водой до 500 мл и фильтруют, отсасывая. Осадок на фильтре промывают несколько раз водой. Промывные воды собирают вместе с фильтратом; их общий объем — около 700—800 мл.

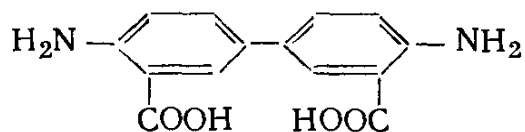
Одновременно в фарфоровом стакане емкостью 3 л, снабженном мешалкой и термометром, охлаждают до 0—3° 700 мл 20—22%-ной серной кислоты. К охлажденной кислоте медленно прибавляют раствор гидразосоединения и 50%-ную серную кислоту. Количество дополнительно вводимой кислоты такое, чтобы конечная ее концентрация была равна 20—22%. Скорость прибавления 50%-ной кислоты и гидразосоединения регулируют температурой реакционной массы: она не должна быть выше 5—10° (!).

Выпавший осадок бензидиндисульфокислоты отфильтровывают, отсасывая. Осадок промывают небольшим количеством воды и сушат при 60—70°.

Выход 50—55 г технического продукта, содержащего 90—95% (48—52 г) чистого продукта, или 70—75% от теоретического.

Бензидин-3,3'-дикарбоновая кислота

Мол. м. 272,2



В трехгорлой колбе емкостью 800 мл, снабженной мешалкой и термометром, растворяют 16,7 г (0,1 моль) *o*-нитробензойной

кислоты в 88 мл 35%-ного раствора едкого натра. Сюда же, весьма энергично размешивая, полчаса маленькими порциями прибавляют 40—50 г цинковой пыли. Раствор должен обесцветиться. Температура в процессе восстановления поддерживается за счет теплоты реакции.

Когда закончится реакция, в колбу вливают 300 мл горячей воды; непрореагировавшую цинковую пыль отфильтровывают. К фильтрату добавляют 10 мл 15%-ной уксусной кислоты и, во избежание окисления, несколько капель раствора бисульфита натрия. Затем, размешивая, приливают по каплям концентрированную соляную кислоту (пл. 1,17—1,19) до pH 5,2—4,8; подкисленный уксусной кислотой фильтрат пробы не должен давать осадка. При меньшем значении pH произойдет перегруппировка. Прекращают вносить соляную кислоту тогда, когда подкисленный уксусной кислотой фильтрат пробы не будет давать осадка.

Выпавший из раствора осадок гидразобензойной кислоты отфильтровывают и хорошо промывают холодной водой. Его суспендируют в 100 мл 20%-ной соляной кислоты; суспензию 30 мин нагревают в колбе с обратным холодильником при 95—100°.

Когда окончится перегруппировка, горячую массу фильтруют; осадок на фильтре промывают 20 мл горячего 10—15%-ного раствора соляной кислоты. Фильтрат подогревают до 70—80° и, хорошо размешивая, прибавляют концентрированный раствор аммиака до pH 3,2—3,5. Заканчивают выделять осадок, добавляя 50 мл 30%-ного раствора уксуснокислого натрия. Осаждение считают законченным, если фильтрат пробы не дает больше осадка с уксусной кислотой.

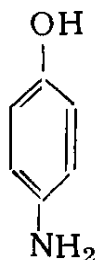
Выделившуюся бензидин-3,3'-дикарбоновую кислоту, еще теплую, отфильтровывают, хорошо промывают теплой водой и сушат.

Выход 11,5—13 г (85—95 % от теоретического). Т. пл. 300—303°.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ СЕРНИСТЫМИ ЩЕЛОЧАМИ

n-Аминофенол

Мол. м. 109,1



Аминофенол получают из нитрофенолята, образующегося в результате омыления нитрохлорбензола щелочью под давлением (стр. 80). В автоклав к нитрофеноляту, полученному из 39,4 г (0,25 моль) нитрохлорбензола, добавляют 107,5 г (0,45 моль) кри-

сталлогидрата сернистого натрия $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Автоклав герметизируют, нагревают до $125\text{--}130^\circ$ и держат при этой температуре 4 ч. Давление достигает 2 атм.

По охлаждении автоклава реакционную массу выливают в стакан, избыток щелочи нейтрализуют серной кислотой. Кислоту вводят под слой жидкости, хорошо размешивая. Массу фильтруют; фильтрат аминифенолята спускают в суспензию 50 г гидрокарбоната натрия в 100 мл воды. Раствор нагревают до 90° и размешивают при этой температуре 1 ч. Охлажденную до комнатной температуры массу центрифугируют. Осадок аминифенола промывают водой и сушат в вакууме при $65\text{--}85^\circ$.

Выход 18—19 г (66—70% от теоретического). Т. пл. $181\text{--}182^\circ$.

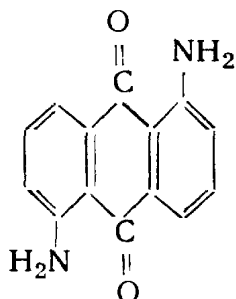
o-Аминифенол получают аналогично *n*-изомеру. В этом случае рекомендуется в качестве восстановителя брать гидросульфид натрия. Продолжительность восстановления 3 ч, температура $105\text{--}110^\circ$, давление 1—2 атм. Процесс считают оконченным, если проба не дает красноватого вытека на фильтровальной бумаге.

Аминифенолят разрушают сильным током углекислоты при температуре 90° .

Выход до 70% от теоретического. Т. пл. $172\text{--}173^\circ$.

1,5-Диаминоантрахинон

Мол. м. 238,2



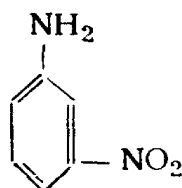
В трехгорлую колбу емкостью 1 л, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, загружают 30 г (0,1 моль) 1,5-динитроантрахинона и 250 мл воды. Смесь, размешивая, нагревают до 80° , прибавляют 175 г кристаллогидрата сернистого натрия, растворенного в минимальном количестве воды. Содержимое, хорошо размешивая, нагревают до 100° . В начале процесса раствор окрашивается в зеленый цвет, что объясняется образованием гидроксиламинового производного; затем цвет меняется, и выпадает красный кристаллический осадок 1,5-диаминоантрахинона.

Восстановление заканчивается примерно за 3 ч. Осадок 1,5-диаминоантрахинона отфильтровывают и промывают водой до тех пор, пока фильтрат не будет бесцветным. Сушат продукт при $90\text{--}100^\circ$.

Выход 20—22 г (85—93% от теоретического). Т. пл. $315\text{--}317^\circ$.

м-Нитроанилин

Мол. м. 138,1



Приготовление гидросульфида натрия

Раствор 40 г кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в 30 мл воды насыщают сероводородом до получения прозрачного раствора. К нему приливают 100 мл холодной воды. Разбавленный раствор используют для восстановления.

Восстановление

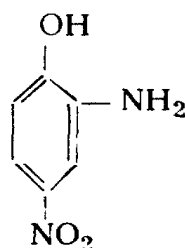
В чугунный котелок емкостью 1 л, снабженный обратным холодильником и капельной воронкой, загружают 33,6 г (0,2 моль) м-динитробензола, 350 мл воды и 2 г кристаллического сульфата магния. Смесь нагревают до $75\text{--}80^\circ$ и приливают к ней по каплям раствор гидросульфида натрия. Температура за счет теплоты реакции может подняться до $90\text{--}95^\circ$. Прибавив весь гидросульфид натрия, смесь размешивают еще 30 мин. Затем, добавляя в котелок лед, реакционную массу охлаждают до комнатной температуры и размешивают при этой температуре 1 ч.

м-Нитроанилин отфильтровывают и промывают холодной водой. Сушат продукт при комнатной температуре.

Выход 23—25 г (83—90% от теоретического). Т. пл. $110\text{--}112^\circ$.

2-Амино-4-нитрофенол

Мол. м. 154,1



В чугунный котелок емкостью 1 л, обогреваемый водяной баней, загружают 400 мл воды и 40 г 40%-ного раствора едкого натра. Раствор, размешивая, нагревают до 60° и к нему 10—15 мин прибавляют 74 г (0,4 моль) 2,4-динитрофенола. Через 40—60 мин проверяют среду; она должна быть щелочной (pH 10—10,5 — покраснение фенолфталеиновой бумажки). Если $\text{pH} < 10$, добавляют

раствор едкого натра. Затем вносят 20 г хлористого аммония, 50 мл 20%-ного раствора аммиака и 1,5 ч прибавляют по каплям 215 мл 22%-ного раствора NaSH , полученного насыщением 20%-ного раствора Na_2S сероводородом (стр. 59). Вслед за этим реакцию массу нагревают до $70-80^\circ$ и размешивают при этой же температуре 4—5 ч. Восстановление считают окончанным, если эфирный экстракт пробы реакционной массы, нанесенный на смоченную раствором едкого натра фильтровальную бумагу, не дает оранжевого окрашивания.

Восстановленную реакционную массу переливают в двухлитровый фарфоровый стакан с мешалкой и осторожно, все время помешивая, нейтрализуют соляной кислотой. Кислоту перестают приливать, когда бриллиантовая желтая бумажка уже не показывает щелочной реакции, а конго-бумажка еще не показывает кислой. После нейтрализации массу нагревают до $94-95^\circ$ и проверяют еще раз реакцию среды, если она щелочная, ее нейтрализуют соляной кислотой. Раствор фильтруют при $94-95^\circ$ и промывают 60 мл такой же горячей воды.

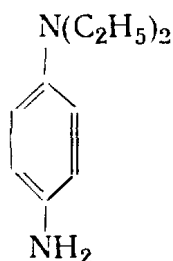
Фильтрат и промывные воды, размешивая, охлаждают до 20° . Выделившийся нитроаминофенол отфильтровывают, отжимают и сушат при комнатной температуре.

Выход 33—36 г (60—65% от теоретического). $T_{\text{пл.}}$ $139-141^\circ$.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ВОДОРОДОМ

n-Амино-*N*-диэтиланилин

Мол. м. 164,2



Нитрозирование

В толстостенный стакан емкостью 200—250 мл, снабженный мешалкой и термометром, загружают 30 г (0,2 моль) диэтиланилина и 80 мл 20%-ной соляной кислоты. Раствор охлаждают до 0 и прибавляют к нему по каплям раствор 14 г (0,2 моль) нитрита натрия в 20 мл воды. Скорость прибавления нитрита должна быть такой, чтобы температура не поднималась выше $3-5^\circ$. По окончании нитрозирования добавляют 3 г поваренной соли и продолжают размешивать при 0. Через час осадок солянокислой соли *n*-нитрозодиэтиланилина отфильтровывают (при 0) и промывают насыщенным раствором поваренной соли.

Восстановление

В утку для гидрирования емкостью 500 мл загружают 200 мл спирта, полученное нитрозосоединение и около 5 г свежеприготовленного скелетного никелевого катализатора. Утку устанавливают на встряхивающую машину и вытесняют аргон или гелием воздух. Затем в систему пропускают водород и вытесняют инертный газ. Расход водорода на продувку около 3—5 л. Закрыв кран утки, измеряют водород в цилиндре (газомере) и включают встряхивающую машину. Поглощение водорода начинается тотчас. Восстановление считают окончанным, если прекратится поглощение водорода.

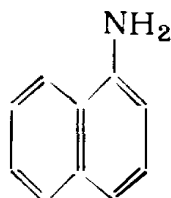
По окончании восстановления прекращают встряхивание, утку продувают инертным газом, затем катализатор отфильтровывают и промывают небольшим количеством спирта, следя за тем, чтобы осадок на фильтре все время находился под слоем жидкости. Отогнав спирт, амин перегоняют при пониженном давлении.

Выход 29—31 г (88—95% от теоретического). $T_{\text{кип}}$ 258—260°, n_D^{20} 1,49—1,51°.

Примечание. Амино- α -диэтилнитрин сильно раздражает кожу, поэтому его рекомендуется выделять в виде сернокислой соли. Фильтрат амина подкисляют серной кислотой, выделившийся осадок соли отфильтровывают, промывают небольшим количеством спирта и сушат.

α -Нафтиламин

Мол. м 143,2



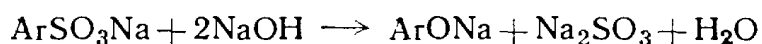
В утку для гидрирования емкостью 500 мл загружают 17,3 г (0,1 моль) α -нитронафталина, 100 мл спирта, 100 мл бензола и 4—5 г свежеприготовленного скелетного никелевого катализатора. Утку устанавливают на встряхивающую машину и в спокойном состоянии вытесняют воздух инертным газом (аргон, гелий), а затем инертный газ — водородом, расходуя не менее 3—5 л H_2 . Закрыв утку, измеряют водород в газометре и включают встряхивающую машину. Поглощение водорода начинается через несколько минут. За ходом процесса восстановления следят по расходу водорода во времени. Восстановление считают окончанным, если водород перестанет поглощаться.

По окончании восстановления прекращают встряхивание, отключив утку, ее продувают инертным газом. Катализатор отфильтровывают и промывают небольшим количеством спирта, следя за тем,

чтобы осадок на фильтре все время находился под слоем жидкости. Фильтрат и промывной спирт собирают вместе. Отогнав растворитель, α -нафтиламин перегоняют в вакууме. Собирают фракцию с т. кип. 135—140° при 5 мм рт. ст., или 170—175° при 20 мм рт. ст. Выход 13—14 г (91—98% от теоретического). Т. пл. 47—49°.

ЩЕЛОЧНОЕ ПЛАВЛЕНИЕ

Сульфогруппа, как указывалось выше, вводится в органическое соединение часто с целью дальнейшего ее обмена на окси-, амин- и другие группы. Наибольшее значение имеет обмен сульфогруппы на оксигруппу, который осуществляется методом так называемого щелочного плавления — нагреванием соли сульфокислоты в смеси со щелочами до высокой температуры



Так получают большое количество весьма важных промежуточных продуктов

Чаще всего в щелочном плавлении применяют едкий натр в виде расплава или водного раствора в зависимости от метода. Реже берут смесь едкого натра и едкого кали. Гидрат окиси кальция применим лишь в плавлении антрахинонсульфокислот. Щелочные реагенты вводят в избытке по отношению к теоретически рассчитанному

Природа щелочного реагента, его концентрация, температура и продолжительность плавки всецело зависят от природы исходной сульфокислоты. Бензосульфокислоту и β -нафталинсульфокислоту, в которых сульфогруппы довольно прочно связаны с ароматическим ядром, сплавляют открытым способом с большим избытком расплавленной щелочи при температуре выше 300°. Сульфогруппа в α -положении обменивается значительно легче, чем в β -положении, поэтому для многих α -сульфокислот нафталина применимо плавление растворами щелочей при температурах до 240°. Процесс ведут либо в открытых котелках (для γ -кислоты), либо в автоклавах под давлением (закрытый способ щелочного плавления).

В щелочном плавлении весьма существенную роль играет подвижность реакционной массы. В связи с этим в открытом способе для снижения температуры плавления едкого натра (т. пл. 318,4°) его либо смешивают с едким кали, либо плавят с небольшим количеством воды. Вода в процессе плавки постепенно испаряется, но плава остается подвижным. Соль сульфокислоты вносят постепенно, небольшими порциями, не допуская загустевания плава.

Подвижность плава в большой степени зависит также от чистоты исходных продуктов. Значительные примеси минеральных солей в сульфокислоте приводят к загустеванию массы, что затрудняет перемешивание. Это в свою очередь вызывает образование комков,

плохое проплавление и пригорание плава к стенкам котелка. В солях сульфокислот, плавящихся открытым способом, минеральных солей допускается не более 7—10%. Едкий натр не должен содержать большого количества соды, хлористого натрия и совсем не должен содержать хлорноватокислого натрия NaClO_3 . При наличии последнего может произойти самовозгорание плава.

Щелочное плавление открытым способом ведут в чугунных или лучше в медных котелках емкостью 0,5—1 л (рис 11). В некоторых случаях рекомендуется плавить в котелках без крышки, размешивая массу вручную металлической лопаточкой, снаб-

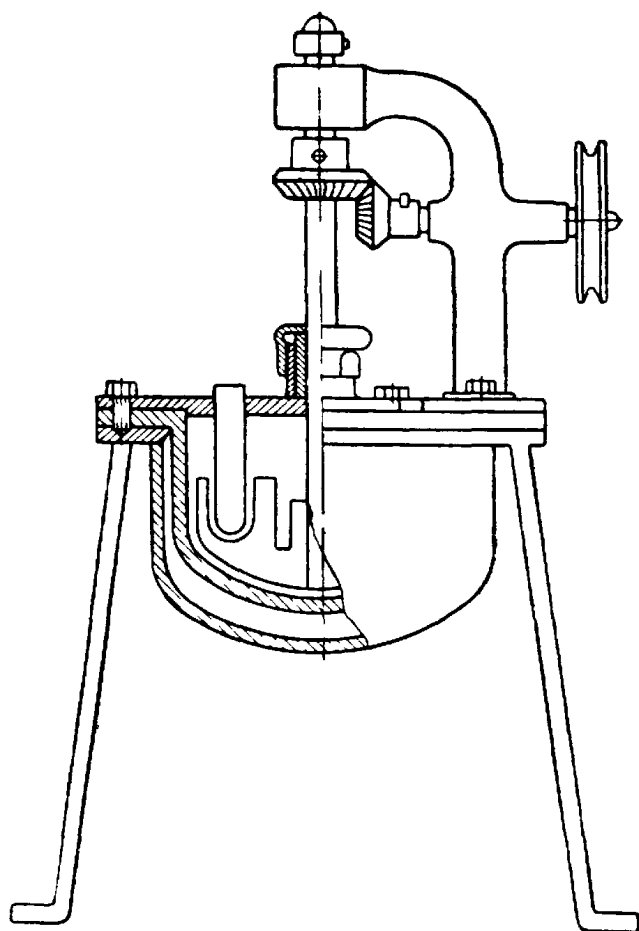


Рис 11 Стальной котелок (с крышкой) для щелочного плавления с масляной баней

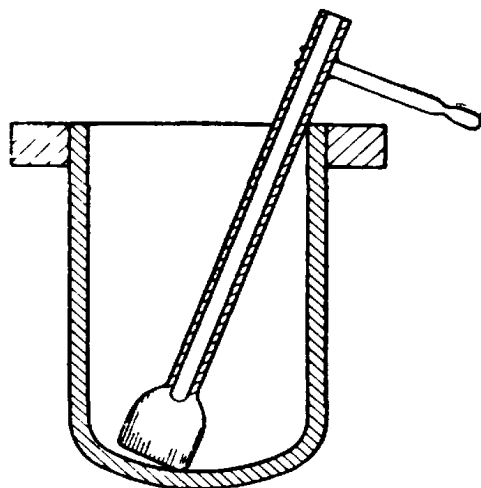


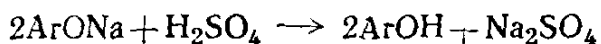
Рис 12 Открытый котелок для щелочного плавления с мешалкой гильзой для ручного размешивания

женной гильзой для термометра (рис 12). Испаряющаяся вода сильно вспенивает щелочь, особенно при температуре выше $220\text{--}250^\circ$. Поэтому обогревают котелок на небольшом пламени, медленно поднимая температуру. Целесообразнее всего обогревать его в бане с расплавленным металлом или силиконовой жидкостью (ВКЖ), или в бане, заполненной расплавом $\text{NaNO}_2\text{—}45\%$ и $\text{KNO}_3\text{—}55\%$. Однако часто нагрев ведут на голом огне.

Щелочное плавление закрытым способом ведут в автоклавах (рис 13) емкостью 1 л, снабженных мешалкой, гильзой для термометра, спускным вентилем и манометром. Если в процессе плавления выделяется аммиак (при получении хромотроповой кислоты), то применяют автоклав снабженный аммиачным манометром.

Единственные контрольные параметры щелочного плавления в условиях лаборатории — температура и продолжительность процесса. В производственных условиях конец плавки определяют по количеству оставшейся в плаве непрореагировавшей щелочи или по количеству образовавшегося сульфата натрия.

Выделяют готовый продукт, подкисляя водный раствор плава минеральной кислотой (или углекислым газом, или сернистым газом)



Свободное оксисоединение либо отфильтровывают (β -нафтол, Аш-кислоту, γ -кислоту, азуриновую кислоту), дополнительно высаливая в некоторых случаях (хромотроповую кислоту), либо экстрагируют органическим растворителем (бензолом при получении фенола). Плав, полученный открытым способом, выливают на противни; застывшую массу измельчают на небольшие кусочки и растворяют в воде, прибегая часто к нагреванию. Гасить плав, выливая его в большое количество воды, как это делают в промышленности, в лаборатории не рекомендуем: котелки для щелочного плавления не имеют специального спускового отверстия, а при выливании плава в воду через край возможно разбрызгивание массы, что может привести к несчастным случаям.

Замена сульфогруппы аминогруппой применима только при получении аминопроизводных антрахинона. Процесс этот ведут, длительно нагревая при температуре около 200° соль сульфокислоты антрахинона с 5—8-кратным избытком примерно 20%-ного водного раствора

аммиака в автоклавах под давлением 30—35 атм. Чтобы устранить вредное влияние солей сернистой кислоты, образующихся в процессе реакции, к массе добавляют окислитель — *м*-нитробензолсульфокислоту.

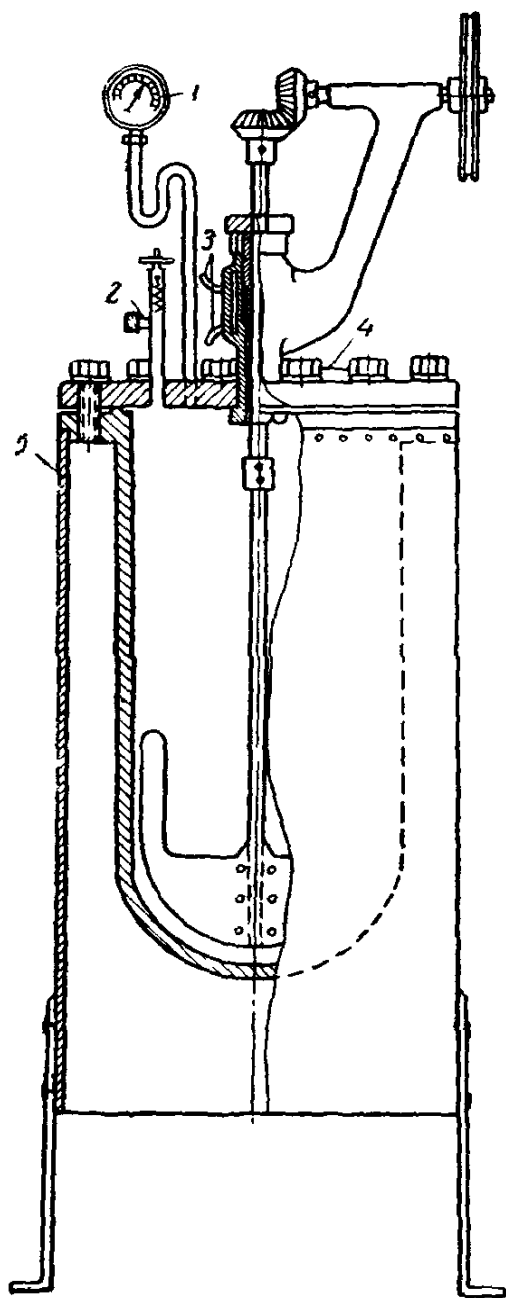


Рис. 13. Вертикальный автоклав с якорной мешалкой:

1 — манометр; 2 — вентиль с клапаном, 3 — охлаждение сальника, 4 — гильза для термометра; 5 — защитный капот

МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ ПРИ ЩЕЛОЧНОМ ПЛАВЛЕНИИ

1. Если щелочь содержит воду, то во избежание большого пенообразования нагревать смесь на медленном огне. В случае сильного вспучивания массы нагревание прекращать. Нельзя плавить щелочь в закрытом котелке или котелке с обратным холодильником. Последний легко забивается вспенивающимся плавом, из-за чего в конце концов масса может быть выброшена из котелка и произойти несчастный случай.

2. Во время работы обязательно одевать очки и резиновые перчатки. Если щелочь попадет на кожу, сразу же пораженное место промыть большим количеством воды и обработать 2—3%-ным раствором уксусной кислоты.

3. Плавление проводить только в вытяжном шкафу и ни в коем случае не на лабораторных столах. Подкисление раствора щелочного плава сопровождается обильным выделением сернистого газа. Поэтому выделять оксисоединения также в вытяжном шкафу.

4. Фенол вызывает ожоги. При попадании его на кожу пораженное место обработать большим количеством воды и затем спиртом.

5. Процессы под давлением проводить только в автоклавах, прошедших гидравлическое испытание (не реже одного раза в 2 года). Категорически запрещается эксплуатировать неисправные автоклавы и не имеющие контрольно-измерительных приборов, а также ремонтировать автоклавы, находящиеся под давлением! Вскрывать автоклав только после охлаждения его до комнатной температуры и предварительного спуска давления.

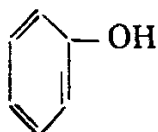
Давление и температуру в автоклаве контролируют манометром и термометром. В случае несогласованности их показаний обогрев прекратить и сообщить об этом преподавателю или механику.

При выборе автоклава учитывать агрессивность среды, объем реакционной массы (коэффициент заполнения 0,6—0,7), температуру процесса и давление. При работе с аммиаком или солями аммония нельзя использовать арматуру (манометр, вентили и т. п.), изготовленную из меди или ее сплавов.

6. В автоклавах под давлением работать только в специальных помещениях — в автоклавных кабинах. Категорически запрещается вести процессы под давлением в обычных лабораториях.

Фенол

Мол. м. 94,1



Сульфирование

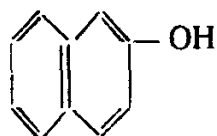
В чугунный котелок емкостью 0,5 л, снабженный обратным холодильником и капельной воронкой, загружают 220 г (120 мл) моногидрата. В него 30—60 мин приливают по каплям 90 мл (78 г, или 1 моль) бензола. Внося бензол, следят за тем, чтобы температура не поднималась выше 70—75°. Когда прильют весь бензол, температуру медленно поднимают до 105—110° и размешивают при этой температуре 4 ч. Бензол полностью вступает в реакцию.

Реакционную массу, хорошо размешивая, выливают в стакан, содержащий 0,5 л воды. Раствор нагревают до кипения и, размешивая, обрабатывают порошком мела до прекращения выделения углекислого газа ($\text{pH} > 5,5$). Гипс отфильтровывают и промывают 200 мл теплой воды, нагретой до 30—40°. К нейтральному раствору кальциевой соли бензолсульфокислоты добавляют 110 г кристаллического или 47 г безводного сернокислого натрия и 18 г соды. Раствор натриевой соли отфильтровывают от выпавшего мела; фильтрат упаривают, желательно в вакууме, до начала кристаллизации соли. Осадок отфильтровывают и сушат при 100—105°. Полученная таким образом натриевая соль бензолсульфокислоты содержит до 7% сульфата натрия.

Щелочное плавление

В котелок емкостью 0,5 л загружают 150 г твердого едкого натра и 50 мл воды. Котелок на бане или голом огне медленно нагревают до 290—295°, не допуская сильного пенообразования. В расплав едкого натра при этой температуре загружают маленькими порциями, хорошо размешивая, полученную сухую тонко измелченную натриевую соль бензолсульфокислоты. Соль вносят с такой скоростью, чтобы температура плава не падала ниже 290°. Когда внесут всю соль, массу за 0,5 ч нагревают до 325° и размешивают при этой температуре 40 мин. Еще горячий плав выливают на противень. Когда он остынет, плав дробят и растворяют, нагревая, в 1 л воды. Раствор нагревают до кипения, нейтрализуют 50%-ной серной кислотой (реакцию среды проверяют тиазоловой бумажкой) и при 50—70° фильтруют. В еще теплый фильтрат, хорошо размешивая, вводят концентрированную соляную кислоту до pH 2—3. Фенол из охлажденного раствора трижды экстрагируют бензолом. Общий расход бензола 200 мл. После отгонки растворителя фенол перегоняют при обычном давлении, собирая фракцию с т. кип. 178—180°.

Выход 70—75 г (75—80% от теоретического). Т. заст. 38°.



Сульфирование

В чугунном котелке для сульфирования емкостью 0,5 л, снабженном капельной воронкой, нагревают до 165° 128 г (1 моль) нафталина. При этой температуре к нафталину 30—40 мин приливают 165 г (90 мл) моногидрата. Заменяв капельную воронку газоотводной трубкой и закрыв все отверстия пробками, реакционную массу нагревают при 170—173° 4 ч. Отгоняется вода и немного нафталина.

По окончании выдержки сульфомассу, размешивая, выливают в стакан на 400 г измельченного льда. Раствор частично нейтрализуют 40 г соды и, не прекращая размешивания, к нему 2—3 ч приливают 500 мл насыщенного раствора поваренной соли, содержащего около 180 г NaCl. Выпавший осадок натриевой соли нафталин-2-сульфокислоты (β-соль) отфильтровывают, прессуют и сушат при 100—120°.

Выход β-соли около 200—210 г.

Щелочное плавление

Щелочное плавление β-соли можно вести как открытым методом, так и под давлением в растворе едкого натра.

Щелочное плавление под давлением. Во вращающийся автоклав емкостью 0,5 л (рис. 14) загружают 200 мл 40%-ного раствора едкого натра (2,8 моль NaOH) и полученную сухую натриевую соль нафталин-2-сульфокислоты. Автоклав герметизируют и нагревают до 347—353°; давление при этом доходит до 133—137 атм. При 347—353° нагревают 1 ч. Затем автоклав дают медленно остыть до комнатной температуры и, спустив давление, открывают его. Реакционную массу переносят в большой фарфоровый стакан, разбавляют 1700 мл воды и фильтруют.

Для выделения β-нафтола фильтрат нагревают до 50—60° и добавляют к нему по каплям, хорошо размешивая, около 100 мл концентрированной соляной кислоты — до тех пор, пока pH среды не достигнет 2—3. Выпавший осадок β-нафтола по охлаждении массы

до комнатной температуры отфильтровывают (лучше центрифугировать), промывают водой и сушат на воздухе.

Выход 80—90 г (55—62% от теоретического). Т. пл. 119—120°.

Щелочное плавление открытым методом. В котелок емкостью 0,5 л, обогреваемый металлической баней, загружают 200 г едкого натра и 60 мл воды. Котелок медленно нагревают. Как только щелочь начнет плавиться, температуру повышают до 290—295° и к плаву 20—30 мин маленькими порциями присыпают сухую натриевую соль 2-нафталинсульфокислоты. Когда

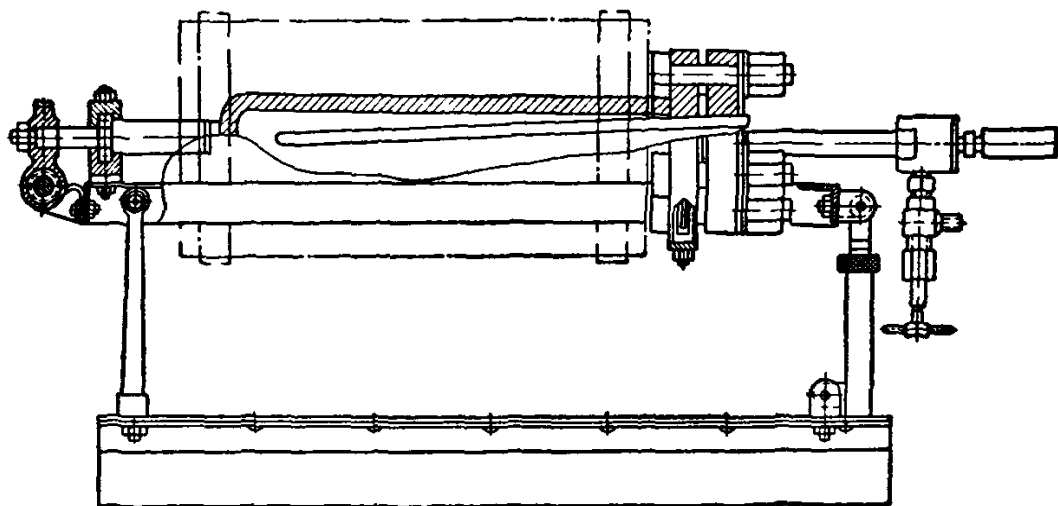


Рис. 14. Вращающийся автоклав

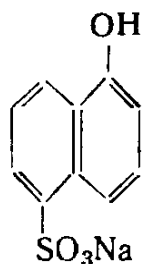
окончат прибавлять β -соль, температуру поднимают до 300° и выдерживают 1 ч. Далее плав переносят на противень, охлаждают до комнатной температуры и дробят на мелкие куски. Чтобы выделить β -нафтол, плав, хорошо размешивая, растворяют в 1000 мл воды, нагретой до 50—60°. Раствор доводят до кипения и прибавляют 50%-ный раствор серной кислоты до почти полного исчезновения реакции на тиазоловую бумажку. Горячий раствор фильтруют, в фильтрат вносят 50%-ную серную кислоту. К концу реакции рН среды 2—3.

По охлаждении раствора до комнатной температуры осадок β -нафтола отфильтровывают, промывают водой и сушат на воздухе. Для очистки нафтол перегоняют в вакууме; т. кип. 128—135° при 5 мм рт. ст., или 162—170° при 20 мм рт. ст.

Выход технического продукта — около 100 г (70% от теоретического), перегнанного 85—90 г. Т. пл. 120—121°.

1-Нафтол-5-сульфокислота (натриевая соль)

Мол. м. 246,1



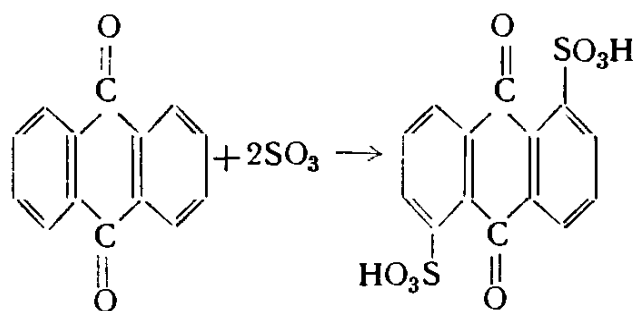
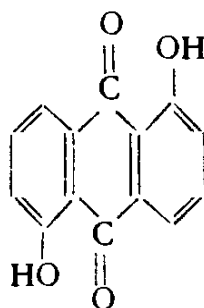
В литровый автоклав с мешалкой загружают 280 мл 30%-ного раствора едкого натра, 45 мл воды и пасту двунатриевой соли нафталин-1,5-дисульфокислоты из расчета 166 г сухой соли. (Получение см. стр. 12). Автоклав герметизируют и нагревают 28—30 ч при 230—235° (давление до 25 атм).

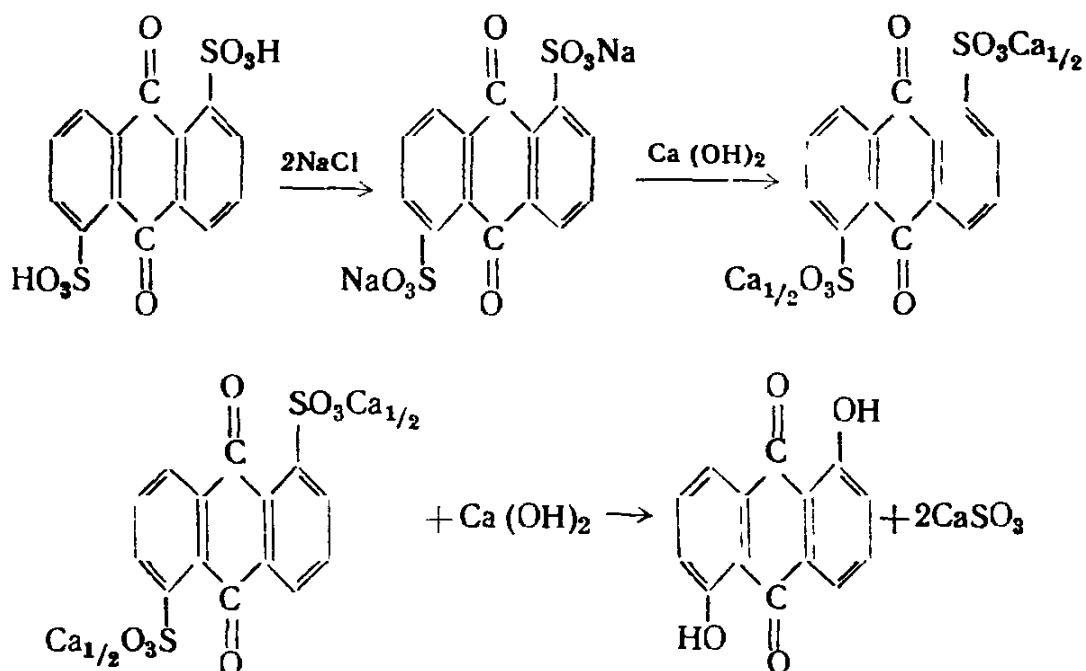
По истечении этого времени, спустив давление и вскрыв автоклав, реакцию массу разбавляют 100 мл воды и, хорошо размешивая, небольшой струей выливают в 400 мл 32%-ной соляной кислоты (пл. 1,16). Раствор охлаждают до комнатной температуры; натриевую соль 1,5-нафтолсульфокислоты отфильтровывают и сушат при 60—70°.

Выход 100—110 г продукта, содержащего 95—97%, или 100—105 г, чистой натриевой соли 1,5-нафтолсульфокислоты (81—90% от теоретического).

1,5-Диоксиантрахинон

Мол. м. 240,1





Сульфирование антрахинона

В чугунный котелок емкостью 0,5 л загружают 130 г 5%-ного олеума и 1 г сернокислой ртути. Вместо HgSO_4 можно взять соответствующее количество окиси ртути или металлической ртути. Олеум нагревают до 90—92°. В него, размешивая, вносят небольшими порциями 104 г (0,5 моль) сублимированного антрахинона. Когда внесут весь антрахинон, смесь при 90—92° размешивают 15—20 мин, приливают к ней 120 г 65%-ного олеума, нагревают до 120—125° и размешивают 4 ч — до полного сульфирования антрахинона. Реакцию считают оконченной, если проба сульфомассы (2—3 капли) не образует мути при разбавлении водой. В противном случае продолжают размешивать; можно добавить немного крепкого олеума.

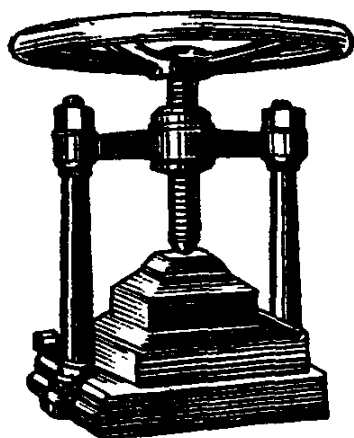


Рис. 15. Лабораторный винтовой пресс

По окончании процесса сульфомассу при 120—125° разбавляют сначала 30—40 мл 96%-ной, а затем 70 мл 78%-ной серной кислоты. Массе дают остыть до 45—50° и фильтруют, отсасывая, через стеклянный фильтр. Осадок 1,5-дисульфокислоты антрахинона на фильтре промывают 60 мл (три раза по 20 мл) 78%-ной серной кислоты.

Чтобы получить двунариевую соль, осадок снимают с фильтра, переносят в стакан с 0,5 л воды и нагревают до 60°. Чтобы сульфокислота не восстановилась во время щелочного плавления, к раствору прибавляют 1 г хлорноватокислого калия KClO_3 . Повысив температуру до 80°, продолжают размешивать 1,5—2 ч.

В конце процесса к хорошо размешиваемому раствору небольшими порциями приливают 0,5 л насыщенного на холоду раствора поваренной соли. Прибавляют соль с такой скоростью, чтобы температура не падала ниже 65°. Выпавшую динатриевую соль 1,5-дисульфокислоты антрахинона отфильтровывают, отсасывая через бельтинг, промывают 10%-ным раствором поваренной соли и отжимают на винтовом прессе (рис. 15).

Получение 1,5-диоксиантрахинона

В фарфоровом стакане тщательно смешивают полученную динатриевую соль дисульфокислоты антрахинона с 46 г окиси кальция (или эквивалентным количеством гидрата окиси кальция), 47 г хлористого магния и 200 мл воды. Смесь загружают в автоклав емкостью 0,5 л и нагревают 12 ч при 230°. Давление достигает 18—20 атм.

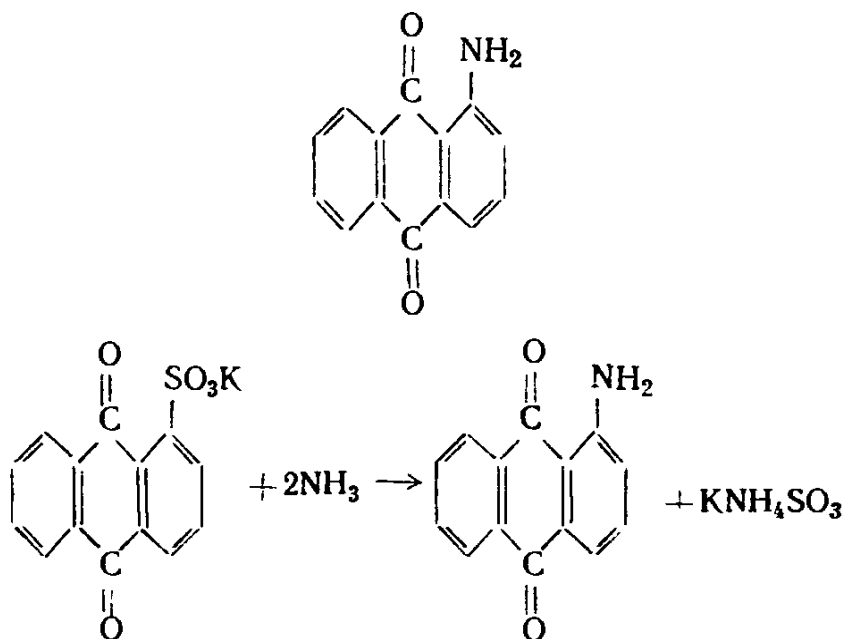
После этого автоклав охлаждают до комнатной температуры и, спустив давление, открывают его, содержимое переносят в стакан с мешалкой. Реакционную массу нагревают до кипения и, размешивая, прибавляют к ней по каплям концентрированную соляную кислоту до pH 2—3 (проба на конго-бумажку). Продолжают нагревать до исчезновения запаха сернистого газа. Осадок диоксиантрахинона отфильтровывают и промывают горячей водой до нейтральной реакции. Сушат осадок при 60—65°.

Выход 36—40 г (80—85% от теоретического). Т. пл. около 280°.

ОБМЕН СУЛЬФОГРУППЫ НА АМИНОГРУППУ

α -Аминоантрахинон

Мол. м. 223,1

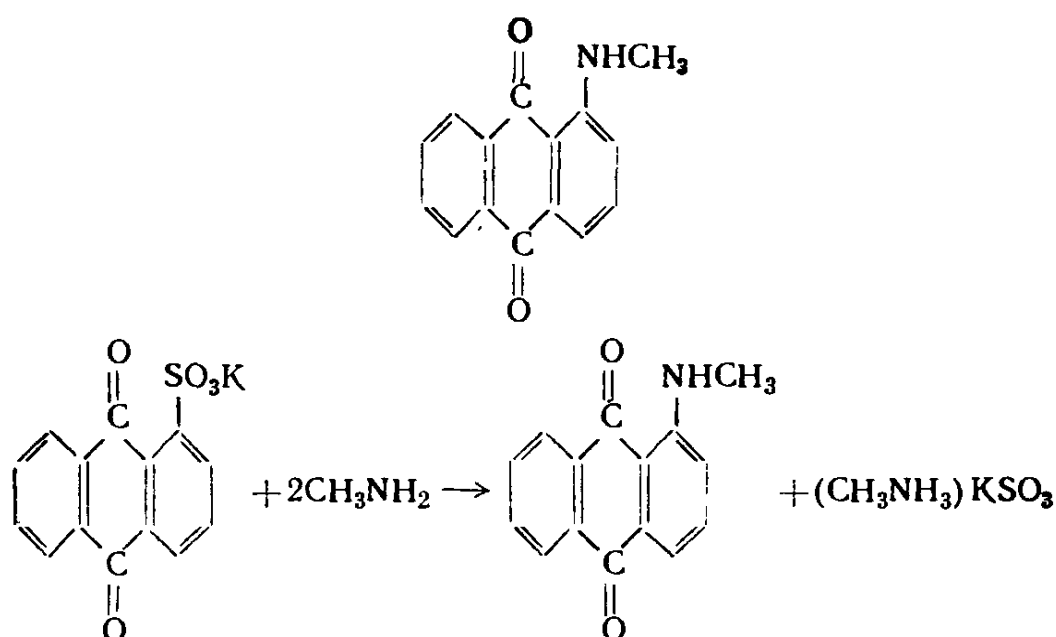


В стальной вращающийся автоклав емкостью 1 л, снабженный аммиачным манометром, загружают 250 г 35%-ной пасты калиевой соли α -антрахионсульфокислоты (соответствует 87,5 г чистого продукта), 300 мл 30%-ного раствора аммиака и 90 г *м*-нитробензолсульфокислотного натрия. Вместо 35%-ной можно брать эквивалентное количество пасты другой концентрации. Автоклав герметизируют и смесь нагревают 10 ч при 210° (давление 25—30 атм). После этого автоклав охлаждают до комнатной температуры и, спустив давление, открывают его. Реакционную массу переносят в стакан и разбавляют 500 мл горячей воды. Аминоантрахинон отфильтровывают, промывают и сушат при 110°.

Выход 40—45 г (70—75% от теоретического). Т. пл. 245—247°.

N-Метил-1-аминоантрахинон

Мол. м. 237,1

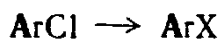


В стальной вращающийся автоклав емкостью 1 л с аммиачным манометром загружают 250 г 40%-ной пасты калиевой соли α -антрахионсульфокислоты (соответствует 100 г, или 0,3 моль, чистого продукта), 25 г *м*-нитробензолсульфокислотного натрия, 30 г медного купороса и 400 мл 30—35%-ного раствора метиламина. Вместо 40%-ной можно брать эквивалентное количество пасты любой другой концентрации. Автоклав герметизируют и 7 ч нагревают при 125—130° (давление до 5 атм). После этого его охлаждают до комнатной температуры; спустив давление, открывают его и реакционную массу переносят в стакан. Разбавляют ее 500 мл горячей воды, выпавший метиламиноантрахинон отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции и сушат при 90—100°.

Выход около 70 г (почти количественный). Т. пл. 165—167°.

ОБМЕН ХЛОРА НА ДРУГИЕ ЗАМЕСТИТЕЛИ

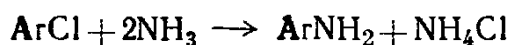
Хлор в ароматическом соединении может быть замещен amino-, алкиламино-, ариламино-, окси-, алкокси- и другими группами (X)



Реакцией обмена хлора на другие заместители широко пользуются в анилино-красочной промышленности. Этим способом получают такие важные продукты, как фенол, анилин, *n*-нитроанилин, нитрофенолы, нитроанизолы, нитрофенетолы, β -аминоантрахинон и др.

Подвижность хлора в ароматическом соединении зависит от наличия и положения других заместителей. Соединения, содержащие по отношению к атому хлора в *o*- и *n*-положениях нитро- или сульфогруппу, легко обменивают свой хлор на другие группы (см.: получение 4-аминодифениламин-2-сульфокислоты, стр. 78). В отсутствие указанных заместителей хлор обменивается с трудом; часто требуется катализатор и более высокая температура. Если нитрогруппа стоит в *m*-положении к атому хлора, то в отсутствие катализатора он не способен обмениваться. Так, в 2,5-дихлорнитробензоле обменивается лишь атом хлора, стоящий в *o*-положении к нитрогруппе.

Обмен хлора на аминогруппу — аминирование (аммонолиз)



Чтобы прошла эта реакция, надо хлорзамещенное соединение с избытком в 5—10 моль аммиака (в концентрированном водном растворе) нагреть под давлением до температуры около 200°. Процесс ведут во вращающихся автоклавах из нержавеющей стали, снабженных гильзой для термометра, вентилем для спуска давления и аммиачным манометром (см. рис. 14, стр. 68). Обогреваются автоклавы электрически или газовой горелкой. Коэффициент их заполнения 0,6—0,75, емкость — 0,2—1 л. Часто применяют вертикальные автоклавы с мешалкой.

Температура реакции аминирования зависит от подвижности атома хлора. Если в соединении есть одна нитрогруппа в орто- или пара-положении к атому хлора или одна сульфогруппа в тех же положениях, аминируют 20—22%-ным аммиаком при 200° (давление до 30—35 атм). 2,4-Динитрохлор- или 2,4-нитросульфохлорбензол аминируют при 130—150° и 6—10 атм. Хлор на аминогруппу в хлорбензоле при 200° и 60—100 атм удастся заменить лишь в присутствии солей меди.

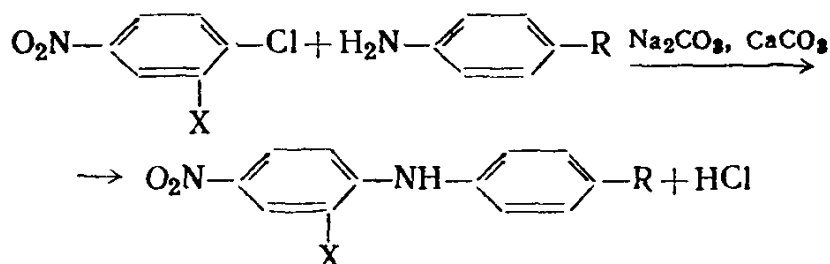
На продолжительность аминирования влияет как природа исходного хлорзамещенного, так и температура реакции, концен-

трация аммиака: с повышением того и другого скорость основной реакции увеличивается. Вместе с тем повышение температуры приводит к увеличению скорости побочных процессов. Поэтому аминирование ведут в строго определенных, оптимальных, условиях. Отклонение от них снижает выход и ухудшает качество продукта.

Процесс аминирования контролируют по показаниям манометра и термометра. Если их показания расходятся, следует прекратить обогрев и выяснить причины несогласованности показаний приборов.

Для выделения продукта реакции аммиак отгоняют, часто с паром; продукт после охлаждения остатка отфильтровывают и хорошо промывают водой от хлористого аммония.

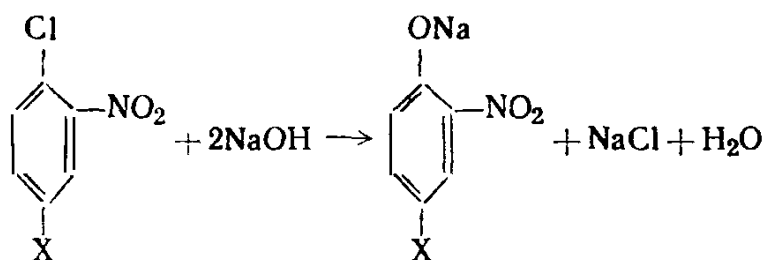
Обмен хлора на ариламиногруппу



X означает NO₂, SO₃H; R—H, OH.

Цель обмена — получить производные дифениламина. Процесс ведут в колбе с обратным холодильником, нагревая эквимольные количества хлорзамещенного и амина до 95° в присутствии мела или соды. Последние связывают хлористый водород (см. получение 2,4-динитро-4'-оксидифениламина, стр. 78).

Обмен хлора на оксигруппу — гидролиз



X может означать H или NO₂.

Хлорпроизводное нагревают с ~10%-ным водным раствором щелочи или соды. В зависимости от природы исходного хлорзамещенного процесс ведут либо без давления в чугунных котелках емкостью 0,5—1 л, снабженных мешалкой, гильзой для термометра и обратным холодильником (см. получение динитрофенола, стр. 80) либо под небольшим давлением в автоклаве (см. получение о

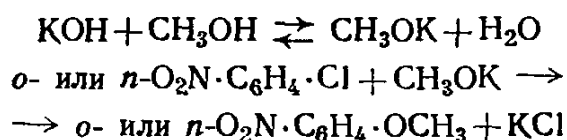
и *n*-нитрофенола, стр. 80). Нагревание аппаратов при обмене хлора на оксигруппу рекомендуется вести на масляной бане; нагревания их на голом огне желательно избегать.

Процессы, протекающие без давления, контролируют по отсутствию осадка и запаха исходного хлорзамещенного в пробе реакционной массы, разбавленной водой. Гидролиз под давлением контролируют лишь температурой и давлением.

Выделяют продукт, добавляя в реакционную массу соляную или серную кислоту с последующим отделением оксисоединения фильтрованием (или в делительной воронке). Далее его промывают водой.

Обмен хлора на метоксигруппу — метоксилирование

Хлорпроизводные бензола метоксилируют метиловым спиртом в присутствии едкого кали или едкого натра в автоклаве под давлением до 3 атм при 90°



Иногда процесс ведут в присутствии катализатора (см. *n*-нитроанизол). Метиловый спирт для метоксилирования берут в большом избытке (10—20 моль), так как он же служит растворителем исходного хлорзамещенного. Количество щелочи для этого процесса зависит от природы исходного продукта: *o*-нитрохлорбензол и 2,5-дихлорнитробензол метоксилируют в смеси с эквимолекулярным количеством едкого натра, в то время как *n*-нитрохлорбензол — с избытком едкого кали до 60% от теоретического.

Чтобы выделить метоксипроизводное, сначала из реакционной массы отгоняют спирт, а затем, после разбавления остатка водой, раствор подкисляют соляной или серной кислотой. Выделившийся продукт отфильтровывают или отделяют в делительной воронке и промывают водой.

МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ ПРИ ОБМЕНЕ ХЛОРА НА ДРУГИЕ ЗАМЕСТИТЕЛИ

1. Многие процессы, связанные с обменом хлора на другие заместители, ведут в автоклавах, часто под большим давлением. О мерах предосторожности при работе с аппаратами под давлением и о выборе автоклава см. стр. 65.

2. Хлорнитропроизводные (особенно 2,4-динитрохлорбензол) раздражают кожу. Поэтому работать с ними в резиновых перчатках и обязательно в вытяжном шкафу.

3. При гидролизе динитрохлорбензола щелочью образуется динитрофенолят натрия. Он взрывоопасен, если нагревать его сухим, особенно в присутствии свинца или свинцовых солей. Категорически запрещается омылять динитрохлорбензол в котелках со свинцовыми прокладками, а также упаривать динитрофенолят досуха!

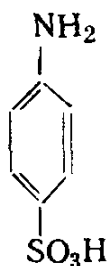
4. Метиловый спирт — яд, действующий на мозг, нервную систему и поражающий в первую очередь зрительные нервы, сетчатку глаз. Работать с ним только в вытяжном шкафу. Метиловый спирт вместе с тем горючее и легковоспламеняющееся вещество. Перегонять его на водяной бане.

5. О мерах предосторожности при работе с нитро- и аминосоединениями см. стр. 10, 22, 46.

ОБМЕН ХЛОРА НА АМИНОГРУППУ

Сульфаниловая кислота

Мол. м. 173,1



32 г технической 60%-ной 4-хлорбензолсульфокислоты (отход производства ДДТ) растворяют в 15—20 мл воды; к раствору приливают 30 мл насыщенного раствора поваренной соли. Смесь хорошо размешивают полчаса, после чего натриевую соль хлорбензолсульфокислоты отфильтровывают, один раз промывают насыщенным раствором соли и тщательно отжимают на прессе.

Полученную таким образом пасту, содержащую до 50% воды, переносят в стальной вращающийся автоклав емкостью 200 мл, добавляют сюда 70 мл 30%-ного водного аммиака и вносят 1 г хлористой меди (катализатор). Автоклав герметизируют и нагревают 8 ч, поддерживая температуру 180—200°. После этого ему дают медленно остыть до комнатной температуры. Открыв автоклав, его содержимое переносят в круглодонную колбу и приливают 10 мл 40%-ного раствора едкого натра. Аммиак отгоняют с паром. Выпавшую окись меди отфильтровывают и промывают 5—10 мл воды. В раствор сульфанилата, хорошо размешивая, вносят соляную кислоту до pH 2—3. Охладив раствор, отфильтровывают сульфаниловую кислоту, промывают ее 10 мл воды и сушат.

Выход 12—15 г продукта, содержащего 99,2—99,8% сульфаниловой кислоты.

***n*-Нитроанилин**

Мол. м. 138,1



В стальном вращающемся автоклаве емкостью 0,5 л 5 ч при 195—200° нагревают 55,3 г (0,35 моль) *n*-нитрохлорбензола, смешанного с 350 мл 20—22 %-ного раствора аммиака. Давление достигает 30—35 атм.

После этого автоклаву дают остыть до комнатной температуры и, спустив давление, открывают его. Реакционную массу переносят в круглодонную колбу; аммиак отгоняют с паром. Затем колбу охлаждают под краном и отфильтровывают *n*-нитроанилин.

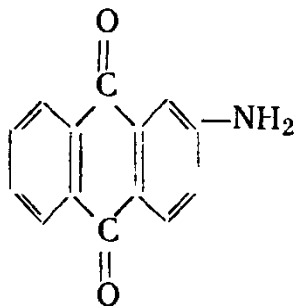
Выход 39—40 г (81—83 % от теоретического). Т. пл. 140—142°.

Аналогично можно получить *o*-нитроанилин из *o*-нитрохлорбензола. Аммонолиз рекомендуется вести 24—27 %-ным аммиаком при температуре не выше 190°.

Выход *o*-нитроанилина почти количественный. Т. пл. 68—69°.

β-Аминоантрахинон

Мол. м. 223,1



Во вращающийся или вертикальный автоклав с мешалкой емкостью 0,5 л загружают 49,5 г (0,2 моль) β-хлорантрахинона, 3 г медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 340 г 35 %-ного аммиака (коэффициент заполнения 0,77). Автоклав герметизируют и нагревают 10 ч при 185°; давление достигает 47 атм. Температура за счет реакции может подняться до 205—210°.

По окончании процесса автоклав охлаждают до комнатной температуры и, спустив давление, открывают его. Реакционную массу переносят в стакан с 400 мл холодной воды и фильтруют. Осадок на фильтре промывают водой до отрицательной реакции на ион Cl^- .

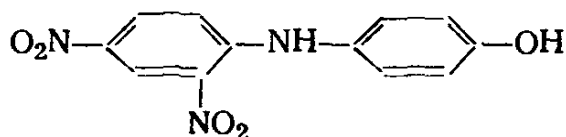
Полученную пасту β -аминоантрахинона сушат в вакууме (500—600 мм рт. ст.) при 60—80°.

Выход 35—37 г (78—82% от теоретического). Т. пл. около 300°.

ОБМЕН ХЛОРА НА АРИЛАМИНОГРУППУ

2,4-Динитро-4'-оксидифениламин

Мол. м. 275,2



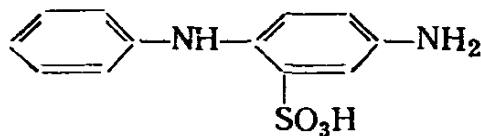
В трехгорлой колбе емкостью 500 мл, снабженной обратным холодильником, мешалкой и термометром, суспендируют при 40—45° 20,2 г (0,1 моль) 2,4-динитрохлорбензола в 250 мл воды. К полученной суспензии после 15—20-минутного размешивания добавляют 10,9 г (0,1 моль) *n*-аминофенола и 5 г (0,05 моль) мела в виде тонкого порошка. Смесь нагревают до 95—97° на кипящей водяной бане и размешивают при этой температуре 8 ч.

По окончании выдержки динитрооксидифениламин отфильтровывают, промывают горячей водой (90°). Сушат продукт при 100°.

Выход 23—25 г (84—90% от теоретического). Т. пл. 180—185°.

4-Аминодифениламин-2-сульфокислота

Мол. м. 264,2



В стакане емкостью 300 мл, все время помешивая стеклянной палочкой, суспендируют 58 г 90%-ной (0,2 моль 100%-ной) натриевой соли *n*-нитрохлорбензолсульфокислоты в 100 мл воды. Вместо 90%-ной можно брать эквивалентное количество *n*-нитрохлорбензолсульфокислоты другой концентрации. К суспензии прибавляют по каплям 30%-ный раствор соды до щелочной реакции на бриллиантовую желтую бумажку. Раствор переливают в вертикальный авто-

клав емкостью 0,5 л с мешалкой, загружают в него 8 г (0,2 моль) окиси магния и 28 г (0,3 моль) анилина. Закрыв автоклав и включив мешалку, нагревают его до 140—145° (давление 3—4 атм) и выдерживают при этой температуре 15 ч.

По окончании выдержки охлажденный до комнатной температуры автоклав открывают и реакционную массу переносят в круглодонную колбу; избыток анилина отгоняют с паром. Отгонку считают оконченной, если дистиллят, к которому прибавлена хлорная известь, не дает фиолетового окрашивания.

Отгонка длится примерно 3—4 ч. Затем массу нейтрализуют 50%-ной серной кислотой до исчезновения реакции на бриллиантовую желтую и до появления кислой реакции на конго-бумажку.

Восстановление

В чугунный котелок для восстановления емкостью 1 л загружают 50 г чугунной стружки и 5 мл концентрированной соляной кислоты. Протравляют стружку, нагревая котелок 10—15 мин. Затем к ней, размешивая, приливают 150—200 мл раствора нитропродукта и медленно нагревают до 95—100°. Далее, небольшими порциями, 1—1,5 ч приливают оставшийся раствор нитродифениламинсульфо-кислоты. Когда внесут все нитросоединение, массу кипятят еще час. Затем обрабатывают ее содой до рН 9—10 (проба на бриллиантовую желтую бумажку). Шлам отфильтровывают и промывают горячей (80—90°) водой до тех пор, пока в фильтрате при подкислении его не перестанет появляться муть (допустима лишь слабая опалесценция). Если фильтрат сильно окрашен, к нему прибавляют 10 мл 30%-ного раствора бисульфита натрия.

Фильтрат с промывными водами нагревают до 90—95° и, размешивая, приливают к нему по каплям 30—40 мин 50%-ную серную кислоту до рН 2—3 (реакция кислая на конго-бумажку). Массу оставляют на ночь. На следующий день осадок аминодифениламинсульфо-кислоты отфильтровывают, промывают небольшим количеством воды и сушат в вакууме при температуре не выше 35—40°.

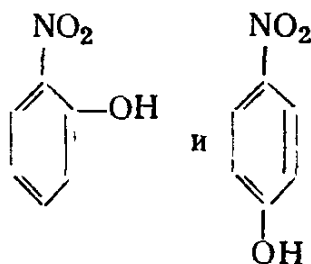
Выход 45—50 г продукта, содержащего 86—90% 4-аминодифениламин-2-сульфо-кислоты, или 41—43 г чистого продукта (79—84% от теоретического).

Примечание. Обмен хлора на фениламинную группу можно проводить и без давления, нагревая раствор натревой соли нитрохлорбензолсульфо-кислоты в глицерине или диэтиленгликоле с эквимолекулярным количеством анилина и окиси магния. Процесс рекомендуется вести в четырехгорлой колбе, снабженной мешалкой, термометром и обратным холодильником, в токе углекислоты при 145—150° 13—15 ч. На 0,1 моль исходного вещества тратится 100—150 мл растворителя.

Выделяют продукт после отгонки анилина с паром, высаливая поваренной солью. Выход около 67—75% от теоретического.

о- и п-Нитрофенолы

Мол. м. 139,1



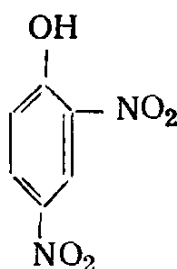
В вертикальный автоклав емкостью 0,5 л с мешалкой загружают 200 мл 10%-ного водного раствора едкого натра и 39,4 г (0,25 моль) о-нитрохлорбензола или п-нитрохлорбензола. Автоклав герметизируют и, включив мешалку, нагревают до 160—165° (4—6 атм). После 10-часовой выдержки при этой температуре автоклав охлаждают до комнатной температуры. Спустив давление, вскрывают его; реакцию массу переносят в колбу для отгонки с паром непрореагировавшего нитрохлорбензола.

В охлажденную до комнатной температуры массу вливают концентрированную серную кислоту до кислой реакции на лакмус. Температура не должна подниматься выше 35°. Выпавший о-нитрофенол (или п-нитрофенол) отфильтровывают, промывают водой на фильтре и сушат на воздухе.

Выход о- или п-нитрофенола 30—32 г (87—92% от теоретического). Т. заст. о-нитрофенола 43—44°; т. пл. п-нитрофенола 110—112°.

2,4-Динитрофенол

Мол. м. 184,1



В чугунный котелок емкостью 0,5 л, снабженный мешалкой, гильзой для термометра и обратным холодильником, загружают 26,3 г (0,13 моль) 2,4-динитрохлорбензола и 280 мл 6%-ного раствора едкого натра. Смесь на кипящей водяной бане нагревают до 95—97° и размешивают при этой температуре 3—4 ч.

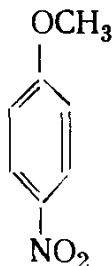
Реакцию обмена хлора на оксигруппу считают оконченной, если: а) в хроматограмме в тонком слое окиси алюминия при элюировании четыреххлористым углеродом или бензолом не обнаруживается пятно исходного динитрохлорбензола или б) проба реакцион-

ной массы полностью растворяется в воде и не ощущается запаха динитрохлорбензола. Охлажденную до комнатной температуры массу выливают в стакан. Размешивая, добавляют в нее концентрированную серную кислоту до pH 2—3 (реакция на конго-бумажку). Осадок динитрофенола отфильтровывают, промывают водой и сушат на воздухе.

Выход 22—23 г (92—96% от теоретического). Т. пл. 112—114°.

n-Нитроанизол

Мол. м. 153,1



Приготовление спиртового раствора щелочи

В круглодонной колбе с обратным холодильником емкостью 500 мл нагревают при 40—45° 70 г 95—98%-ного измельченного едкого кали и 200 мл метилового спирта до полного растворения щелочи.

Приготовление катализатора

В колбе Эрленмейера емкостью 250 мл при 60—70° растворяют 39 г медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 90—100 мл воды. Раствор фильтруют, прибавляют к нему 8 мл глицерина и хорошо размешивают. От полученного ранее спиртового раствора щелочи отбирают $\frac{1}{3}$ объема и к нему, 5—10 мин хорошо размешивая, приливают водноглицериновый раствор CuSO_4 (катализатор).

Качество катализатора определяют по внешнему виду: хороший катализатор представляет собой темно-синий раствор с белым осадком сульфата калия. Катализатор с темным осадком непригоден.

Получение паранитроанизола

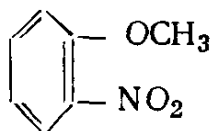
В трехгорлую колбу емкостью 1 л, снабженную обратным холодильником, мешалкой и термометром, загружают 240 мл метилового спирта и 157,5 г (1 моль) *n*-нитрохлорбензола. Смесь, размешивая, нагревают до 50—55° и приливают к ней сначала остаток раствора спиртовой щелочи, а затем катализатор. После 15-минутного размешивания массу переносят в автоклав емкостью 1 л с мешалкой. Автоклав герметизируют, нагревают до 90° (1—1,5 атм) и выдерживают при этой температуре 2 ч. После этого автоклаву дают остыть

до комнатной температуры, вскрывают его, содержимое переносят в колбу Вюрца и отгоняют спирт. Остаток, хорошо перемешивая, приливают к 800 мл холодной воды. Выделившиеся гранулы *p*-нитроанизола отфильтровывают, промывают водой и сушат на воздухе.

Выход 135—140 г (88—90% от теоретического). Т. пл. 50—51°.

***o*-Нитроанизол**

Мол. м. 153,1



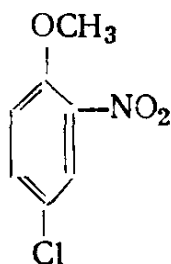
В вертикальный автоклав емкостью 0,5 л с мешалкой загружают раствор 12 г (0,3 моль) едкого натра в 250 мл метилового спирта и 47,4 г (0,3 моль) *o*-нитрохлорбензола. Закрыв автоклав, поднимают за 1—1,5 ч температуру до 90° (давление около 1,5 атм) и нагревают при этой температуре 15 ч.

После этого автоклаву дают остыть до комнатной температуры; спустив давление, открывают его, реакционную массу переносят в колбу Вюрца и отгоняют примерно 80—90% спирта. Остаток разбавляют 2—2,5 л воды; свободную щелочь нейтрализуют соляной кислотой до рН 9,2—9,5 (фенолфталеиновая бумажка не дает окраски). Маслянистый слой отделяют в делительной воронке и перегоняют под вакуумом. Собирают фракцию с т. кип. 140—142° при 12 мм рт. ст. или с т. кип. 146—148° при 17 мм рт. ст.

Выход 36—40 г (78—87% от теоретического). Т. заст. 5—8°.

4-Хлор-2-нитроанизол

Мол. м. 187,5



Обмен хлора на метоксигруппу в 2,5-дихлорнитробензоле ведут в тех же условиях, что и для *o*-нитрохлорбензола (стр. 82).

Для выделения 4-хлор-2-нитроанизола, полученного из 57,6 г (0,3 моль) 2,5-дихлорнитробензола, реакционную массу из автоклава переносят в колбу и отгоняют метиловый спирт. К остатку прибавляют 150 мл воды, нагретой до 90—100°; содержимое, размещи-

вая, охлаждают до комнатной температуры. Хлорнитроанизол отфильтровывают и сушат на воздухе.

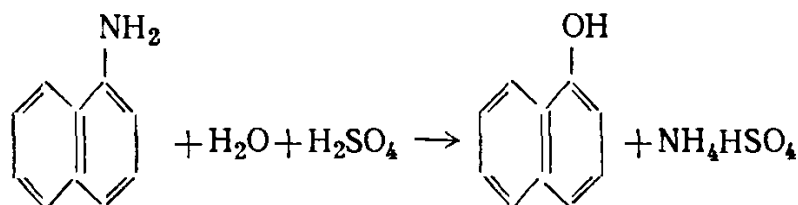
Выход 48—51 г (85—91% от теоретического). Т. пл. 92—93°.

ПРЕВРАЩЕНИЕ АМИНОСОЕДИНЕНИЙ В ОКСИСОЕДИНЕНИЯ И ОКСИСОЕДИНЕНИЙ В АМИНОСОЕДИНЕНИЯ

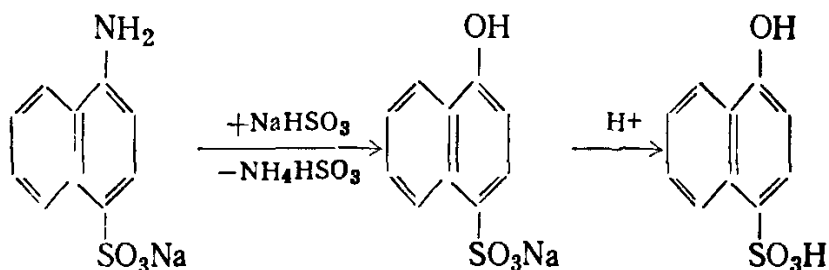
Амино- и оксипроизводные ароматических соединений — весьма важные промежуточные продукты в производстве красителей: без них немыслимо получение красителя любого класса. В большинстве случаев их получают обычными методами: аминосоединения — восстановлением нитро-, нитрозо- и азосоединений или перегруппировкой гидразосоединений, а оксисоединения — щелочным плавлением. Иногда амино- и оксисоединения получают обменом галогена соответственно на амино- или оксигруппу. Наряду с этими методами существенную роль играет метод взаимных превращений аминосоединений в оксисоединения и обратно, особенно тогда, когда трудно получить продукт указанными выше методами (1-нафтол-4-сульфокислота, 2-нафтиламин-1-сульфокислота).

Превращение аминов в оксизамещенные

Амины, например α -нафтиламин, гидролизуют в разбавленной серной кислоте (кислотный гидролиз)



или действуют на амин, например на 1-нафтол-4-сульфокислоту бисульфитом натрия (бисульфитный метод)



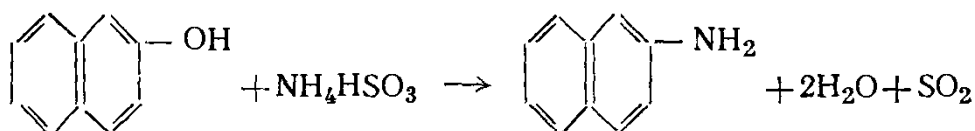
Кислотный гидролиз аминосоединений осуществляют в среде разбавленной серной кислоты при температуре около 180°, под давлением. Процесс ведут в эмалированном автоклаве или автоклаве из нержавеющей стали, или, наконец, в автоклаве из обычной стали с фарфоровым вкладышем; емкость их 0,5—1 л. Мешалка

и гильза для термометра должны быть покрыты свинцом или другими кислотоупорными материалами. Обогревать автоклав рекомендуется масляной или силиконовой баней. Выделяют продукт из охлажденной до комнатной температуры реакционной массы фильтрованием.

Обмен аминогруппы на оксигруппу бисульфитным методом осуществляют длительным кипячением аминосоединения в колбе с обратным холодильником, в которой содержится раствор бисульфита натрия. Реакция идет почти исключительно в нафталиновом ряду. Продукт выделяют, вводя в реакционную массу соляную или серную кислоту.

Превращение оксисоединений в амины

Аминирование оксисоединений осуществляют длительным (до 20 ч) нагреванием (см. получение γ -кислоты, стр. 135), с избытком аммиака в присутствии раствора сульфита аммония при 150—200° и давлении до 25 атм



Сульфит аммония, необходимый для этих целей, получают непосредственно перед аминированием, насыщая охлажденный водный раствор аммиака сернистым ангидридом. Контролируют насыщение привесом колбы. Для этого колбу с раствором аммиака, закрытую пробкой, вместе с барботером и газоотводной трубкой устанавливают на чашке весов и пропускают сернистый газ из баллона.

Аминируют в вертикальных автоклавах емкостью 0,2—1 л, снабженных якорной мешалкой, гильзой для термометра, спускным вентилем и аммиачным манометром. Так как среда все время остается сильно аммиачно-щелочной, то нет надобности в специальной защите автоклава от коррозии — вкладыши излишни.

Чтобы выделить продукт реакции, например 2-нафтиламин-1-сульфо кислоту, массу после выдержки в автоклаве нагревают сначала с едким натром или гашеной известью до полного удаления аммиака, затем в подкисленной соляной или серной кислотой среде. Когда нет надобности выделять свободную нафтиламинсульфо кислоту (например при получении γ -кислоты), раствор после отгонки аммиака упаривают и используют концентрированным.

Прервать процесс гидролиза аминосоединений и аминирования оксисоединений на ночь или даже на несколько дней можно в любое время. В перерыве автоклав рекомендуется вскрыть и взять пробу. В пробе хроматографически на бумаге или окиси алюминия на пластинке (или в колонке) определяют наличие исходного продукта и примерное его содержание.

**МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ ПРИ ПРЕВРАЩЕНИИ
АМИНОСОЕДИНЕНИЙ
В ОКСИСОЕДИНЕНИЯ И ПРИ ОБРАТНОМ ПРОЦЕССЕ**

1. О мерах предосторожности при работе под давлением (в автоклавах) см. стр. 65.

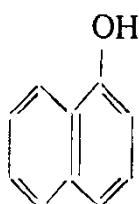
2. Сернистый газ действует на дыхательные пути и легкие. Работать с ним только в вытяжном шкафу.

3. Аммиак — яд, в больших концентрациях сильно действующий на дыхательные пути, центральную нервную систему и особенно на глаза. Работать с ним только в вытяжном шкафу.

ПРЕВРАЩЕНИЕ АМИНОВ В ОКСИЗАМЕЩЕННЫЕ

α -Нафтол

Мол. м. 144,1



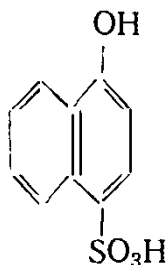
В стальной эмалированный или с фарфоровым вкладышем автоклав емкостью 1 л загружают 370 г 25%-ного раствора серной кислоты и 143 г (1 моль) α -нафтиламина. Автоклав герметизируют и, включив мешалку, 45—60 мин нагревают на масляной бане до 180° (10 атм). Выдерживают его при этой температуре 8 ч.

После этого автоклаву дают медленно остыть до комнатной температуры и, спустив давление, открывают. α -Нафтол отфильтровывают и очищают сплавлением под водой. Для этого осадок нафтола разбавляют 2—3-кратным количеством воды и нагревают, размешивая, до 90—95°. Продолжая размешивать, смесь охлаждают до комнатной температуры и осадок нафтола отфильтровывают.

Выход 130—135 г (90—92% от теоретического). Т. пл. 90—92°.

1-Нафтол-4-сульфо кислота

Мол. м. 224,2



В круглодонную колбу емкостью 1 л с обратным холодильником загружают раствор 98 г (0,4 моль) нафтионата натрия в 120 мл во-

ды и 500 мл раствора бисульфита натрия, содержащего 25% SO_2 . Смесь кипятят 20 ч.

После этого реакционную массу переливают в трехгорлую колбу емкостью 1 л, снабженную мешалкой и обратным холодильником, прибавляют 200 мл известкового молока (50 г CaO) или 30%-ного раствора едкого натра до $\text{pH} > 12$ (покраснение тиазоловой бумажки). Смесь кипятят 10—12 ч — до полного удаления аммиака: красная лакмусовая бумажка, смоченная водой, не должна синеть от паров, выделяющихся из колбы. Затем смесь фильтруют. Осадок промывают горячей водой. В фильтрат добавляют соляную кислоту до pH 2—3.

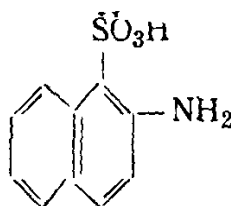
Осадок 1,4-нафтолсульфокислоты после охлаждения до комнатной температуры отфильтровывают, промывают небольшим количеством воды и сушат при 50—70°.

Выход 76—80 г продукта, содержащего 95—98%, или 72—76 г, 1-нафтол-4-сульфокислоты (80—84% от теоретического).

АМИНИРОВАНИЕ ОКСИСОЕДИНЕНИЙ

2-Нафтиламин-1-сульфокислота

Мол. м. 223,1



В плоскодонную колбу емкостью 200 мл загружают 70 мл 24—25%-ного раствора аммиака и, охладив его льдом, насыщают сернистым газом до тех пор, пока вес не увеличится на 24 г. Температура не должна подниматься выше 30—35°. Раствор переносят в автоклав емкостью 0,5 л, приливают 130 мл 25%-ного раствора аммиака и вносят в него в виде пасты или сухого технического продукта натриевую соль 2-нафтол-1-сульфокислоты в количестве, эквивалентном 98,4 г (0,4 моль) чистой соли.

Примечание. Если паста содержит свободную серную кислоту, то ее дополнительно нейтрализуют соответствующим количеством 25%-ного раствора аммиака.

Автоклав герметизируют и нагревают 30 ч при 150—152°. Давление достигает 8 атм.

После этого автоклав охлаждают и, спустив давление, открывают. Реакционную массу переносят в фарфоровый стакан, разбавляют 160 мл воды и добавляют 24 г гашеной извести. Смесь кипятят до полного удаления аммиака (красная лакмусовая бумажка не синет от паров). Затем при 40—42° в массу добавляют кислоту

до pH 2—3 и оставляют ее на ночь. На следующий день осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат при 70°.

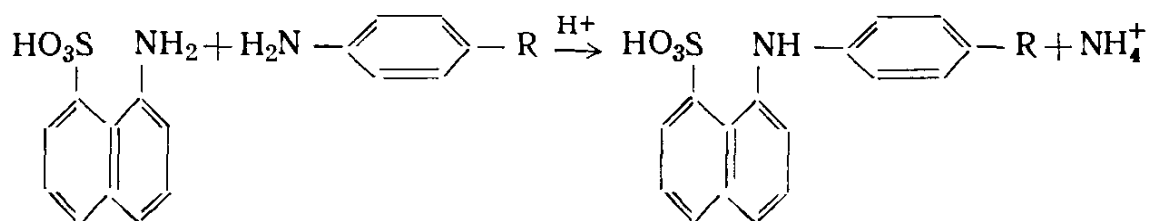
Выход 80—85 г продукта, содержащего 90—93 %, или 72—78 г, чистой 2-нафтиламин-1-сульфокислоты (81—88 % от теоретического).

АРАМИНИРОВАНИЕ

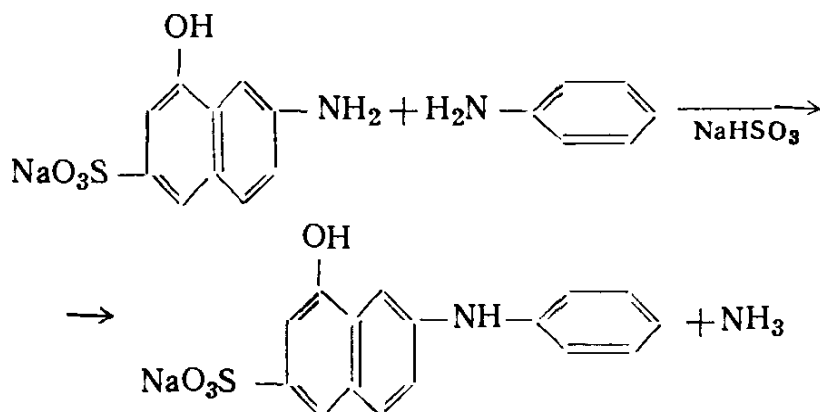
Араминирование — процесс образования вторичных ароматических аминов ($Ar - NH - Ar'$).

Вторичные ароматические амины получают двумя методами. По одному из этих методов первичные амины длительно, до 24 ч, при 100—325° нагревают в присутствии кислых агентов. Процесс называется арилированием. В основу второго метода положен обмен реакционных групп или атомов (OH, Br, Cl) на ариламиногруппу (см. получение оснований кислотного зеленого, кислотного фиолетового и кислотного чистоголубого антрахинонового, стр. 244, 249).

Чаще всего амины и аминсульфокислоты арилируют анилином и *n*-толуидином. Последние берут в большом избытке: 6—10 моль на 1 моль арилируемого амина. В качестве кислотного агента берут либо солянокислую соль амина, либо бисульфит натрия. Рекомендуют также треххлористый фосфор, бензол- и *n*-толуолсульфокислоты, сульфаниловую кислоту и некоторые другие кислые агенты:



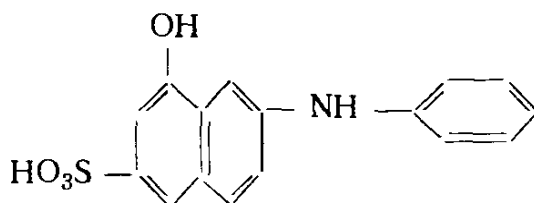
R — означает H либо CH₃;



В лаборатории процесс араминирования, ввиду агрессивности среды, проводят в стеклянных колбах или эмалированных котелках, снабженных обратными холодильниками. Обогревают реакционный аппарат на масляной или песчаной бане.

Фенил-γ-кислота

Мол. м. 315,3



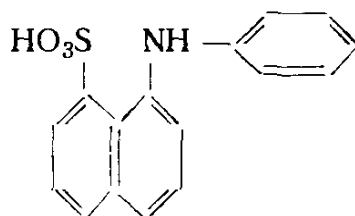
В круглодонной колбе емкостью 1 л, снабженной обратным холодильником, 24 ч кипятят смесь 67 г 90%-ной технической γ-кислоты (60 г, или 0,25 моль, 2,8-аминонафтол-6-сульфокислоты), 50 мл (50 г, или 0,53 моль) анилина и 350 мл 20%-ного раствора бисульфита натрия (пл. 1,15). Вместо 90%-ной γ-кислоты можно брать эквивалентное ее количество другой концентрации.

По окончании нагревания реакционную массу обрабатывают насыщенным раствором соды до щелочной реакции ($\text{pH} > 9$, бриллиантовая желтая бумажка краснеет) и отгоняют анилин с паром. Далее раствор подкисляют соляной кислотой; выпавшую фенил-γ-кислоту отфильтровывают, промывают небольшим количеством воды и сушат при 50—60°.

Выход 75—85 г продукта, содержащего около 90%, или 60—70 г, чистой фенил-γ-кислоты (82—89% от теоретического).

Фенилперикислота

Мол. м. 299,3



В четырехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой, термометром, дефлегматором длиной 25—30 см и трубкой для подвода углекислоты, загружают 100 мл (102 г) анилина (1,1 моль) и 15,5 г (0,12 моль) солянокислого анилина. Затем через колбу со скоростью 3—5 пузырьков в минуту пропускают из баллона углекислый газ. Массу, размешивая, нагревают на масляной бане до 120° и вносят в нее 50 г 90%-ной (или соответствующее количество другой концентрации) перикислоты, что соответствует 44,6 (0,2 моль) 1,8-нафтиламинсульфокислоты. Смесь в токе углекислоты нагревают до 150—160° и выдерживают при этой температуре 24 ч.

По окончании выдержки температуру снижают до 60—70° и добавляют 130 мл 1%-ного раствора аммиака. Вновь нагревают до 70°

и фильтруют. Анилин из фильтрата отгоняют с паром. Отгонку считают оконченной, если дистиллят с хлорной известью не дает окрашивания.

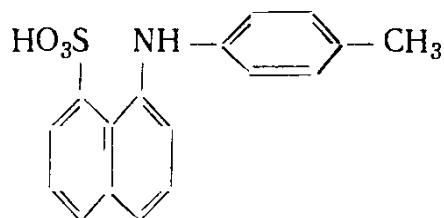
К остатку приливают 15 мл концентрированного раствора аммиака, разбавляют водой до 200 мл и оставляют на ночь. На следующий день, если осадок не выпал, дают затравку фенилперикислоты и оставляют на сутки. Осадок отфильтровывают и сушат при 60—70°

Выход 55—60 г продукта, содержащего 90—92%, или 50—54 г, чистой аммониевой соли N-фенил-1-нафтиламин-8-сульфоокислоты (80—85% от теоретического).

Примечание Араминируют перикислоту в токе углекислоты для уменьшения осмотения.

Толилперикислота

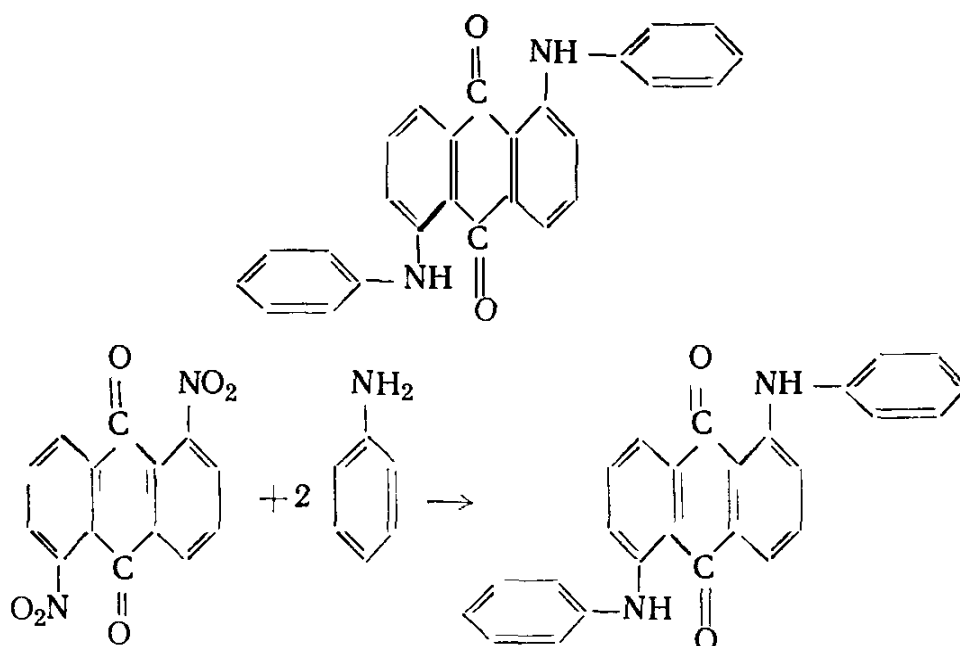
Мол. м. 313,3



В четырехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником и трубкой для подвода углекислоты, загружают 107 г (1 моль) *n*-толуидина. Колбу на масляной бане нагревают до 100° и, хорошо размешивая, вносят в нее 31 г 90%-ной перикислоты и 4 г хлоргидрата *n*-толуидина. Вместо 90%-ной можно взять эквивалентное количество перикислоты любой другой концентрации. 31 г ее 90%-ной концентрации эквивалентно 28 г (0,13 моль) 1,8-нафтиламинсульфоокислоты. Затем смесь в токе углекислоты (3—5 пузырьков в минуту) нагревают до 140—145° и выдерживают при этой температуре 15 ч.

После этого в реакционную массу при 100° вносят 180—200 мл 20%-ной соляной кислоты до pH 2—3 и размешивают при этой температуре 3 ч, все время проверяя кислотность среды. Далее массу охлаждают до 40°, переносят в круглодонную колбу, содержащую 1 л воды, и нагревают до кипения. Осадок толилперикислоты отфильтровывают, промывают до нейтральной реакции промывных вод на конго-бумажку и сушат при 60—70°

Выход 40—45 г продукта, содержащего 78—80%, или 33—35 г, чистой *N*-(*n*-толил) 1-нафтиламин-8-сульфоокислоты (81—86% от теоретического)



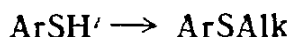
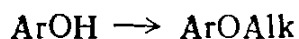
В трехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, загружают 30 г (0,1 моль) 1,5-динитроантрахинона и 300 мл анилина. Смесь, размешивая, кипятят при 185—190° 4 ч. После этого температуру снижают до 120°, реакцию массу, весьма энергично размешивая, приливают к 700 мл метилового спирта и оставляют на ночь. На следующий день осадок 1,5-дианилидоантрахинона отфильтровывают, промывают небольшим количеством метилового спирта и сушат при 50°.

Выход 20—24 г (51—61% от теоретического). Т. пл. 235—237°.

Чтобы очистить продукт, его перекристаллизовывают из метилового спирта; получаются черные блестящие кристаллы с т. пл. 238—239°.

АЛКИЛИРОВАНИЕ

Алкилирование — замена атома водорода в амино-, окси- или сульфгидрильной группе алкильными остатками



В качестве алкилирующего средства чаще всего применяются спирты и алкилхлориды, реже — сложные и простые эфиры и другие алкилирующие средства. Условия процесса в большой степени зависят от природы алкилируемого вещества и алкилирующего средства. Так, амины алкилируются спиртами легче, чем сульфгидрильные и оксипроизводные; алкилирование галоидальными веществами обычно ведут в более мягких условиях, чем спиртами.

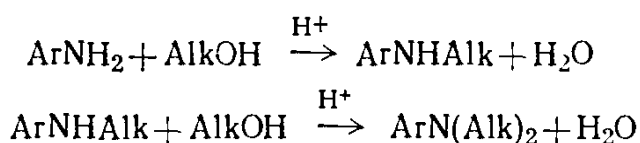
Алкилирование аминов

Наибольшее значение из жирноароматических аминов имеют моно- и диметильные, моно- и диэтильные производные, несколько меньшее — бензильные и оксэтильные.

Алкилируя амины простейшими средствами, процесс на стадии моноалкилпроизводного остановить практически невозможно: в реакционной массе всегда будет находиться непрореагировавший первичный амин и диалкилзамещенное.

При алкилировании спиртами в качестве побочных продуктов реакции образуются соответствующие простые эфиры, а в случае применения соляной кислоты в качестве конденсирующего средства — и некоторое количество хлористого алкила.

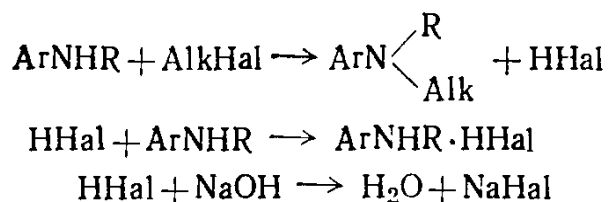
Метилирование и этилирование спиртами осуществляется 5—10-часовым нагреванием их с аминами в присутствии небольшого количества соляной или серной кислоты. Протекают следующие реакции:



Процесс ведут в эмалированных автоклавах или в автоклавах из нержавеющей стали при температуре выше 200°; давление до 30 атм. Чтобы выделить продукт реакции, массу подщелачивают и амин отгоняют с паром. Дистиллят разделяют в делительной воронке; амин перегоняют из колбы Фаворского с дефлегматором высотой 20—25 см.

Технический продукт разгонки очищают химическим путем хлорсульфоновой кислотой.

Из методов алкилирования аминов хлорпроизводными в лабораторной практике по химии и технологии промежуточных продуктов и красителей практическое значение имеет бензилирование этиланилина, этилирование α -нафтиламина и алкилирование аминов монохлоруксусной кислотой. В общем виде процесс можно представить схемой

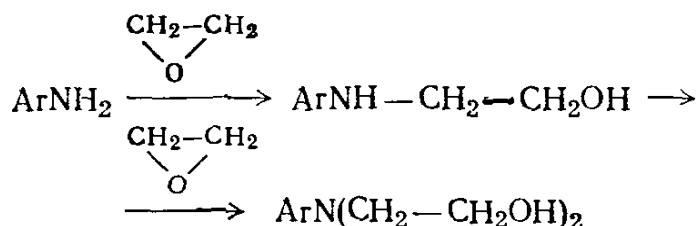


Здесь R означает H и Alk, Hal означает Cl и Br.

Процессы сопровождаются выделением хлористого водорода. Последний связывают либо избытком амина, либо щелочными агентами — гидратом окиси кальция, щелочью, содой. К первому приему прибегают при бензилировании; гидрат окиси кальция

применяют при этилировании α -нафтиламина, щелочь и соду — когда вводят карбоксиметильную группу CH_2COOH .

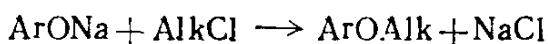
В настоящее время приобрело большое значение оксэтилирование аминов и фенолов окисью этилена. Она весьма реакционно способное вещество и легко взаимодействует с соединениями, содержащими активные атомы водорода в амино- и оксигруппе



Количество окиси этилена должно быть строго определенным, иначе в избытке она будет реагировать дальше с образующимся оксэтильным производным. Оксэтилирование можно вести также этиленхлоргидрином.

Выделение продуктов реакции алкилирования аминов галогеналкилами и окисью этилена трудности не представляет и в принципе не отличается от описанного ранее для случая алкилирования аминов спиртами.

Окси- и сульфгидрильные группы алкилируют в лаборатории большей частью алкилхлоридами, нагревая последние с фенолятами (нафтолятами)



В случае метилирования (см. крезидин, стр. 139) или этилирования (см. диэтиловый эфир гидрохинона, стр. 97) процесс ведут в автоклаве при 120° под

небольшим давлением. Алкилирование монохлоруксусной кислотой (см. получение фенилтиогликоль-о-карбоновой кислоты, стр. 141) проводят обычно в водной среде в колбе с обратным холодильником при температуре, близкой к температуре кипения реакционной массы (около 100°).

Низкокипящие алкилирующие средства — хлористый метил, хлористый этил, окись этилена — вводят в автоклав, нагнетая их под давлением непосредственно из баллона, либо передавливая азотом или углекислотой из вспомогательного баллончика для загрузки (рис. 16). Баллон и автоклав соединяют специальным медным шлангом с накидными гайками на концах и газ под давлением подают в автоклав. О заполнении автоклава судят по давлению в нем. Часто, перед тем как ввести в автоклав газ, следует с помощью водо-

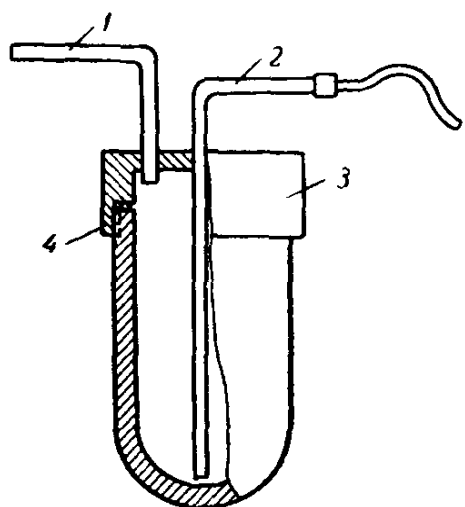


Рис. 16. Вспомогательный баллончик для загрузки низкокипящих жидкостей:

1 — трубка для нагнетания инертного газа; 2 — сифонная трубка; 3 — навинтованная крышка баллончика; 4 — прокладка

струйного насоса удалить из него воздух. Этим методом мы рекомендуем вводить в автоклав хлористый метил.

Для введения хлористого этила и окиси этилена необходимое их количество наливают во вспомогательный баллончик и инертным газом (азотом, двуокисью углерода) из баллона передавливают жидкость в автоклав. Автоклавы со вспомогательным баллончиком и вспомогательный баллончик с баллоном инертного газа соединяют медными шлангами с накидными гайками.

Когда употребляют окись этилена, перед началом работы автоклав не менее 30 мин продувают азотом. По окончании реакции, прежде чем открыть охлажденный до комнатной температуры автоклав, его также не менее 30 мин продувают азотом и лишь после этого вскрывают.

В некоторых случаях загружать хлористый метил и хлористый этил можно в запаянных стеклянных ампулах, которые вносят в автоклав и разбивают во время размешивания.

МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ ПРИ АЛКИЛИРОВАНИИ

1. О предосторожностях работы с аминами и метиловым спиртом см. стр. 10, 46, 76.

2. Хлористый метил при обычных условиях — газ, а хлористый этил — весьма летучая жидкость. Оба продукта горючи. Работать с ними только в вытяжном шкафу и в удалении от огня.

3. О предосторожностях работы с хлористым бензилом см. стр. 34.

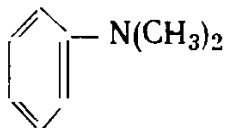
4. Хлоруксусная кислота раздражает кожный покров, особенно при повышенной температуре. Поэтому работать с ней в резиновых перчатках.

5. Окись этилена в смеси с воздухом в широких пределах образует взрывоопасные смеси. Поэтому особое внимание уделять ее загрузке: прежде чем загрузить ею автоклав, тщательно продуть его азотом и только затем нагнетать окись этилена. По окончании оксэтилирования перед открытием охлажденного до комнатной температуры автоклава вновь продуть его азотом.

6. О выборе автоклава и предосторожностях работы с ним см. стр. 65.

N,N-Диметиланилин

Мол. м. 121,1

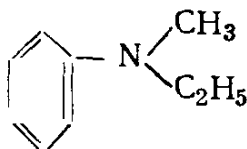


В эмалированный автоклав или автоклав емкостью 0,5 л с фарфоровым вкладышем загружают 93 г (1 моль) свежеперегнанного анилина, 150 мл метилового спирта и 5 мл концентрированной серной кислоты. Автоклав герметизируют и нагревают до 210—215° (30—35 атм). После 6-часовой выдержки при этой температуре

охлажденный до комнатной температуры автоклав вскрывают и вносят в него 25 г 30%-ного раствора едкого натра, герметизируют и нагревают еще 5 ч при 170°. Затем охлаждают его до 20° и открывают. Реакционную массу переносят в колбу, диметиланилин отгоняют с паром. Дистиллят насыщают поваренной солью; диметиланилин отделяют в делительной воронке. Перегоняют продукт из колбы с елочным дефлегматором высотой 20—25 см или на колонке со стеклянными бусами. Собирают фракцию с т. кип. 190—192°. Выход 115—117 г (95—97% от теоретического).

N,N-Метилэтиланилин

Мол. м. 135,2



В эмалированный автоклав емкостью 0,5 л загружают, размешивая, 182 г (1,5 моль) этиланилина, 135 мл метилового спирта и 5 мл моногидрата. Автоклав герметизируют, нагревают до 180° (давление 20—25 атм) и выдерживают при этой температуре 13—14 ч. После этого температуру поднимают до 210° (35—40 атм) и продолжают размешивать еще 2 ч.

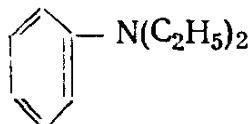
Прекратив нагревание, автоклав охлаждают до комнатной температуры и после спуска давления открывают его. Реакционную массу переносят в колбу, отгоняют избыток спирта и образовавшийся в процессе реакции эфир. Остаток после отгонки спирта разбавляют 40%-ным раствором едкого натра до pH > 9,5 (проба на фенолфталеиновую бумажку) и отгоняют амин с водяным паром. Перегонку считают оконченной, если капля дистиллята на фильтровальной бумаге не дает окрашенного вытека с раствором диазобензола.

Амин в дистилляте высаливают щелочью и отделяют его в делительной воронке. На 100 мл дистиллята берут 25 г твердого едкого натра. Полученный метилэтиланилин, содержащий небольшую примесь вторичного амина, сушат ночь над свежесплавленным едким натром и затем перегоняют. Собирают фракцию, кипящую при 201—202°.

Выход 180—188 г (89—93% от теоретического).

N,N-Диэтиланилин

Мол. м. 149,2



В эмалированный автоклав емкостью 0,5 л загружают 129,5 г (1 моль) солянокислого анилина, 250 мл этилового спирта и 12,7 г

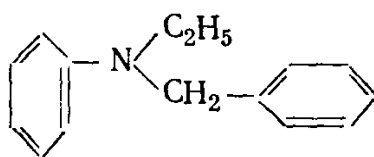
диэтиланилина. Автоклав герметизируют и нагревают 8 ч при 185—190° (давление 29—30 *атм*). После этого его медленно охлаждают до комнатной температуры и, спустив давление, открывают. Содержимое автоклава сифонируют в колбу с насадкой, добавляют 40%-ный раствор едкого натра до $\text{pH} > 9,5$ и отгоняют спирт и эфир. Остаток переливают в круглодонную колбу и отгоняют амин с водяным паром до исчезновения в дистилляте слоя масла и до отрицательной реакции с диазобензолом.

Амин отделяют в делительной воронке, сушат над твердым едким натром при 50° и перегоняют. Собирают фракцию, кипящую при 210—216°.

Выход 130—140 г (80—86% от теоретического).

N,N-Этилбензиланилин

Мол. м. 211,2

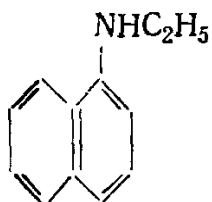


В трехгорлой колбе емкостью 500 мл, снабженной мешалкой, обратным холодильником и термометром, 24 ч при 100° нагревают смесь 126,5 г (1 моль) хлористого бензила и 235 г (2 моль) моноэтиланилина. После этого реакционную массу нейтрализуют раствором едкого натра и фильтруют. Отделенный в делительной воронке маслянистый слой перегоняют. Собирают фракцию с т. кип. 299—301°.

Выход 180—200 г (85—95% от теоретического).

N-Этил-α-нафтиламин

Мол. м. 171,2



В автоклав емкостью 0,5 л загружают 143 г (1 моль) α-нафтиламина, 42 г гашеной извести (31 г окиси кальция) и 30 мл воды. Автоклав герметизируют и азотом передавливают в него из вспомогательного баллончика 80 г (1,24 моль) хлористого этила. Закрыв вентиль и включив мешалку, массу размешивают 3 ч при комнатной температуре. Автоклав медленно нагревают до 80—90°, после чего смесь за счет теплоты, выделяющейся при реакции, может разогреться до 170° (давление 10—12 *атм*). Через некоторое время температура начинает падать. В этот момент включают обогрев и поддерживают температуру на уровне 170°. При этой температуре смесь размешивают 6 ч. К концу реакции давление падает до 3—5 *атм*.

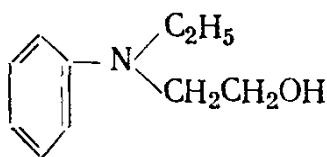
Автоклав охлаждают до комнатной температуры и, вскрыв его, переносят реакционную массу в стакан с 300 мл воды. В нее вливают концентрированную соляную кислоту до pH 2—3 и нагревают до 90°. Когда раствор остынет до комнатной температуры, выкристаллизовавшуюся соль этил- α -нафтиламина отфильтровывают и промывают горячим 10%-ным раствором поваренной соли до отрицательной реакции на Ca^{2+} . Полноту удаления Ca^{2+} определяют с раствором щавелевой кислоты.

Пасту суспендируют в 500 мл воды, прибавляют к ней 120 г соды и нагревают до 80°. Среда должна быть щелочной, pH 9,5—10. Маслянистый слой этилнафтиламина отделяют в делительной воронке и промывают три раза водой, нагретой до 80°. Далее продукт перегоняют в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 158—162° при 10 мм рт. ст., или 173—176° при 20 мм рт. ст. Полученный продукт анализируют: не вступивший в реакцию α -нафтиламин определяют сочетанием полученного из него диазосоединения с избытком Р-соли, которую далее титруют диазотолуолом. Сумму аминов определяют сочетанием с *m*-нитродиазобензолом.

Выход 100—110 г (58—64% от теоретического). Т. кип. 300—302°, т. пл. солянокислого этил- α -нафтиламина 189—191°.

N-Этил-N-(β -оксиэтил)-анилин

Мол. м. 165,2



В вертикальный автоклав емкостью 0,5 л с мешалкой загружают 60,5 г (0,6 моль) моноэтиланилина. Прибор герметизируют и 30—40 мин продувают его азотом из баллона. Затем сжатым азотом из вспомогательного баллончика емкостью около 100 мл подают в автоклав 24 г (0,55 моль) окиси этилена. Автоклав медленно нагревают до 120°. Оксэтилирование начинает идти с заметной скоростью и заканчивается после 3-часового нагревания при 145—150°. Давление достигает 3,5—4 атм. Если температура или давление поднимаются быстро, автоклав охлаждают ледяной водой!

Когда процесс окончится, автоклав охлаждают до комнатной температуры и, спустив давление, 20—30 мин продувают его азотом. Реакционную массу переносят в колбу Фаворского и перегоняют в вакууме.

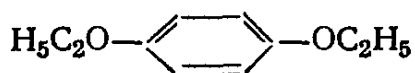
Выход 75—80 г (91—97% от теоретического). Т. пл. 32—33°.

Оксэтилирование анилина и *m*-толуидина двумя молями (с 10%-ным избытком) в указанных выше условиях приводит к образованию N,N-ди-(β -оксиэтил)-анилина (т. кип. 225—228° при 15 мм рт. ст. и т. пл. 53—54°) и N,N-ди-(β -оксиэтил)-*m*-толуидина (т. кип. 226—228° при 7 мм рт. ст.).

Выходы около 95% от теоретических.

Диэтиловый эфир гидрохинона

Мол. м. 166,2



27,5 г (0,25 моль) гидрохинона растворяют в 160 мл 17%-ного раствора едкого натра. Раствор охлаждают до комнатной температуры и переносят в автоклав емкостью 0,5 л. Автоклав герметизируют и давлением азота в него из вспомогательного баллончика подают 40 г (0,62 моль) хлористого этила.

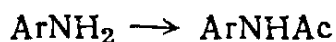
Температура во время загрузки хлористого этила может подняться до 110—113° (давление 13—18 атм).

Когда загрузят весь хлористый этил, автоклав нагревают до 120° и размешивают его содержимое при этой температуре 3 ч. После этого автоклав охлаждают до комнатной температуры и, спустив давление, открывают его. Реакционную массу переносят в стакан и промывают ее 30—40 мл 3%-ного раствора едкого натра для удаления непрореагировавшего гидрохинона. Затем массу один раз промывают горячей водой и еще расплавленную ее выливают в холодную воду. Гранулы диэтилового эфира гидрохинона отфильтровывают и сушат на воздухе.

Выход 35—37 г (84—89% от теоретического). Т. пл. 67—68°.

АЦИЛИРОВАНИЕ

Ацилирование — замена атома водорода в амино- или оксигруппе ацильной группой. Наибольшее значение имеет ацилирование аминосоединений



(Ac означает ацильная группа R—CO—).

Ацилирование применяется либо для временной защиты аминогруппы, которая в последующем омыляется (см. нитрование анилина и толуидина, стр. 30, 31), либо для получения соединений, в которых ацильная группа сохраняется при всех превращениях этого соединения — вплоть до образования готового красителя (азотолы, арилыды ацетоуксусной кислоты, красители: кислотный ярко-красный, кислотный однохром оливковый Ж, кубовые желтые ЖХ и 23Х).

В производстве промежуточных продуктов в качестве ацилирующих средств наибольшее применение находит муравьиная кислота, 80%-ная и ледяная уксусная кислота и ее ангидрид, 2,3-оксинафтойная кислота, ацетоуксусный эфир, дикетен, хлористый бензоил, фосген и меньше другие ацилирующие средства.

Контроль процесса ацилирования целесообразно вести хроматографически на бумаге или в тонком слое окиси алюминия. О конце реакции судят по исчезновению пятен ацилируемого вещества.

Введение ацетильного остатка —COCH₃ (ацетилирование)

Ацетилирование чаще всего ведут избытком (до 50%) 80%-ной или ледяной уксусной кислоты, реже уксусным ангидридом. Уксусной кислотой ацетируют при температуре выше 110—115°, зачастую отгоняя воду и частично уксусную кислоту. Температура ацетилирования уксусным ангидридом не превышает 30—40° (см. получение кислотного ярко-красного, стр. 160).

Ацилирование аминов 2,3-оксинафтойной кислотой

Этим методом получают азотолы, которые находят применение как азосоставляющие при так называемом холодном или ледяном крашении. Получают их, нагревая в сухом хлорбензоле эквимолекулярные количества оксинафтойной кислоты и амина в присутствии 0,4 моль треххлористого фосфора при температуре кипения растворителя.

Ацилирование фосгеном

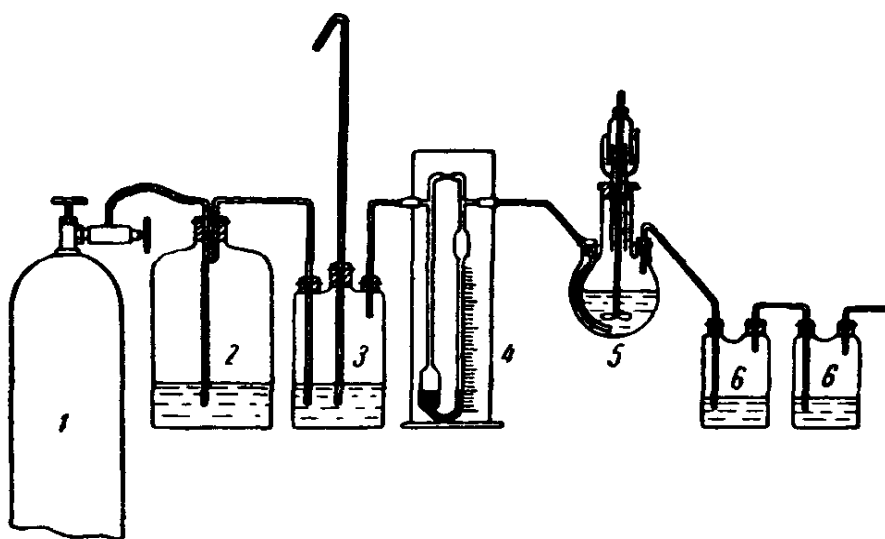
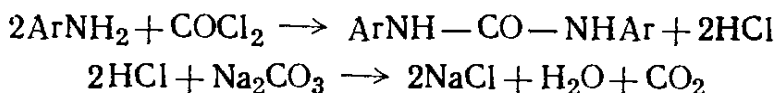


Рис. 17. Схема ацилирования фосгеном:

1 — баллон с фосгеном; 2 — склянка с серной кислотой;
3 — предохранительная склянка; 4 — реометр; 5 — реакционная колба; 6 — склянки с раствором щелочи

В лаборатории процесс проводят аналогично хлорированию (стр. 33), пропуская из баллона газообразный фосген через водно-щелочной раствор амина при 25—35°. Перед началом процесса в вытяжном шкафу собирают прибор, состоящий из баллона с фосгеном, предохранительной склянки, реометра, двух склянок с раствором едкого натра для поглощения не вошедшего в реакцию фосгена, (рис. 17).

Примечание. Фосгенирование можно вести жидким фосгеном, прибавляя его из охлаждающейся капельной воронки при 0—3°. В лаборатории жидкий фосген получают непосредственно перед реакцией из четыреххлористого углерода и 65—80%-ного олеума.

Ацилирование аминов ацетоуксусным эфиром

Раствор аминов нагревают в органическом растворителе (ксилоле, хлорбензоле), содержащем триэтаноламин. Одновременно отгоняют образующийся в процессе реакции спирт.

МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ ПРИ АЦИЛИРОВАНИИ

1. О мерах предосторожности при работе с аминами см. стр. 10, 46.

2. Фосген — сильнейший яд, вызывающий отек легких. Он особенно опасен тем, что его действие проявляется лишь через несколько часов после отравления. Человек, находящийся в атмосфере с малым содержанием фосгена, не замечает отравления.

Ацилировать фосгеном только в специальном вытяжном шкафу, соблюдая меры предосторожности, при которых фосген не мог бы проникнуть в атмосферу лаборатории. Особое внимание обращать на поглощение не вошедшего в реакцию фосгена. С этой целью газы, выходящие из реакционной колбы, обязательно пропускать через поглотительные склянки с 5—10%-ным раствором едкого натра.

Ацетанилид

Мол. м. 135,1

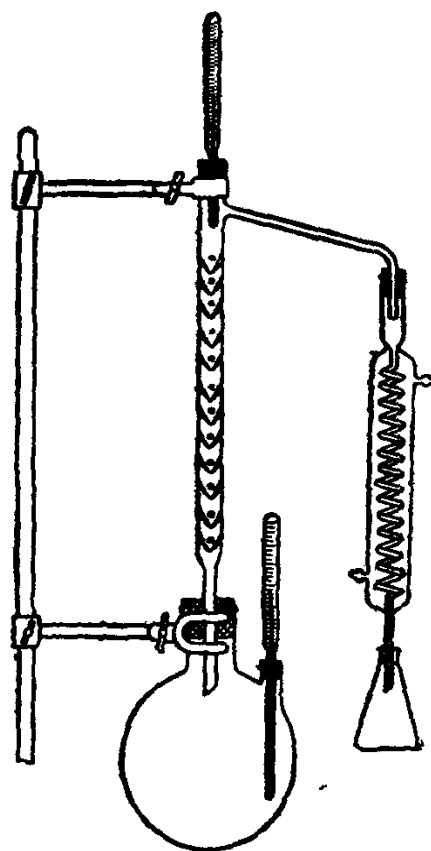
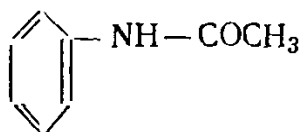


Рис. 18. Двугорлая колба с елочным дефлегматором и холодильником

В двугорлую колбу емкостью 200—300 мл, снабженную опущенным в реакционную массу термометром и дефлегматором, соединенным с нисходящим холодильником (рис. 18), загружают 47 г (0,5 моль) свежеперегнанного анилина и 50 г 80%-ной уксусной кислоты. Колбу нагревают на масляной бане.

Смесь 2 ч нагревают до 105° и выдерживают при этой температуре 3 ч. Затем температуру медленно поднимают до 180°. При этой темпе-

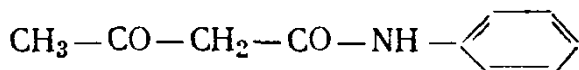
ратуре отгонка уксусной кислоты почти прекращается. Далее, заменив дефлегматор обратным холодильником, массу при 180° нагревают еще 30 мин, после чего остаток уксусной кислоты отгоняют под вакуумом (40—45 мм остаточного давления). Ацетанилид выливают в фарфоровую ступку и по охлаждении измельчают. Т. пл. 110—113°.

Выход 65—66 г (96—98% от теоретического).

Аналогично получают ацет-*n*-толуидид.

Анилид ацетоуксусной кислоты

Мол. м. 177,2



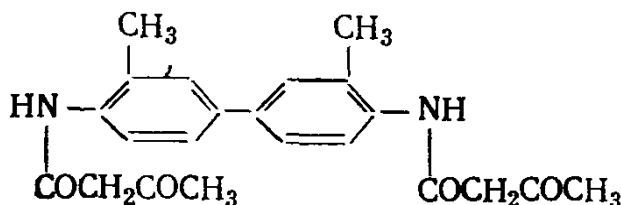
В трехгорлую колбу емкостью 400—500 мл, снабженную капельной воронкой, термометром и дефлегматором, соединенным с прямым холодильником, загружают 30 мл ксилола, 1 г триэтанолamina, перегнанного в вакууме и разбавленного 2 мл этилового спирта. Колбу нагревают на масляной бане до 140°. При этом отгоняется 2—4 мл дистиллята. Затем прибавляют 75 мл свежеперегнанного в вакууме ацетоуксусного эфира. Реакционную массу нагревают до кипения. К кипящему раствору 2—3 ч приливают по каплям раствор 46,5 г (0,5 моль) свежеперегнанного анилина в 125 мл ксилола. Образующийся в процессе реакции спирт отгоняют при флегмовом числе 4 (без увлечения ацетоуксусного эфира).

Когда внесут весь анилин, отгоняют 55—60 мл ксилола и спирта и нагревают еще час. Затем горячий раствор выливают в стеклянный стакан и охлаждают до 5—7°. Осадок анилида отфильтровывают, промывают 40—50 мл ксилола и сушат в вакууме при 50—60° (давление 15—25 мм рт. ст.).

Выход 70—78 г (80—88% от теоретического). Т. пл. 78—80°.

Толидид ацетоуксусной кислоты (азотол Ж)

Мол. м. 380,2



В четырехгорлую колбу емкостью 400—500 мл, снабженную мешалкой, капельной воронкой и дефлегматором с прямым холодильником, загружают 200 мл сухого хлорбензола и 1,2 г триэтанолamina, растворенного в 2 мл этилового спирта. Смесь нагревают

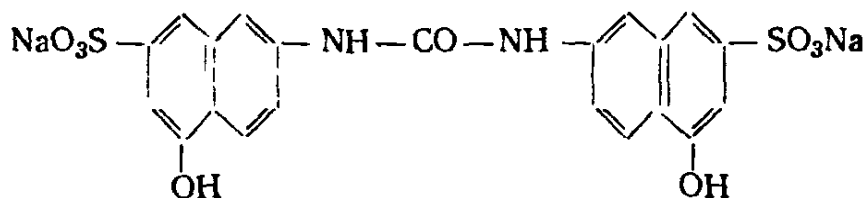
до 132—133°, отгоняют 30 мл хлорбензола и спирта. Затем в колбу вносят 170 мл хлорбензола и 21,2 г (0,1 моль) толидина. Температуру поднимают до 135° и 40—45 мин приливают по каплям 30 мл свежеперегнанного в вакууме ацетоуксусного эфира, растворенного в 30 мл сухого хлорбензола.

После 2,5-часового нагревания при 135°, во время которого отгоняется 20—25 мл дистиллята, реакционную массу охлаждают до 100—110°, содержимое колбы переносят в фарфоровую чашку и оставляют на ночь. На следующий день осадок отфильтровывают, промывают 30 мл хлорбензола и сушат при 90—95°.

Выход 32—34 г (83—90% от теоретического). Т. пл. 202—205°.

**5,5'-Диоксидинафтил-(2,2')-карбамид-
-7,7'-дисульфокислота (двунариевая соль) —
алая кислота**

Мол. м. 548,2



В четырехгорлую реакционную колбу 5 емкостью 1 л прибора для фосгенирования (см. рис. 17, стр. 98) загружают 28 г 85%-ной (или соответствующее количество другой концентрации) технической И-кислоты (23,9 г, или 0,1 моль, 2,5-аминонафтол-7-сульфокислоты) и 200 мл воды. Включив мешалку, добавляют небольшими порциями 12—13 г соды. И-Кислота переходит в раствор, который разбавляют водой до 0,5 л. Присоединив газоотводную трубку к склянке с раствором едкого натра, а барботер через предохранительные склянки к баллону, пропускают фосген со скоростью 25—30 мл/мин. Температура не должна подниматься выше 30°.

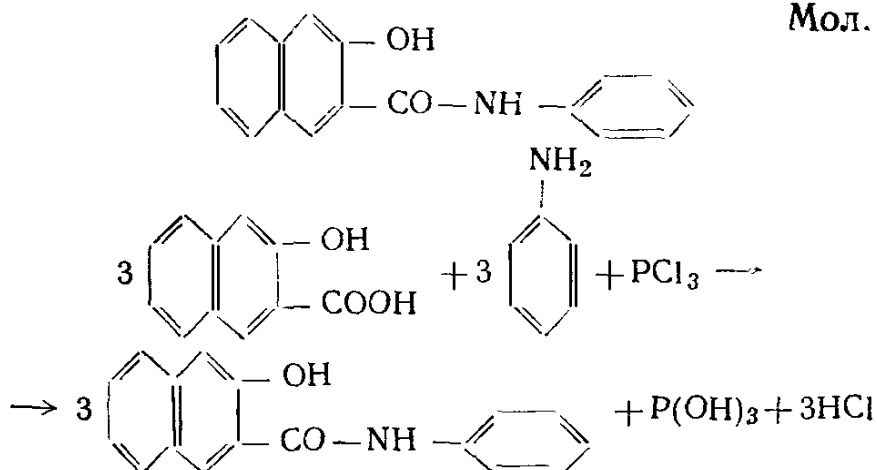
После часового пропускания фосгена отбирают пробу. Реакцию считают оконченной, если на 10 мл реакционной массы, подкисленной соляной кислотой, расходуется не более 5 капель 0,1 н. раствора нитрита натрия. Если расход нитрита большой, то пропускают фосген еще 30 мин и вновь контролируют процесс.

По окончании реакции с фосгеном массу нагревают до 80°, добавляют 40 г тонко измельченной поваренной соли и, размешивая, дают ей остыть до комнатной температуры. Выделившийся осадок алой кислоты отфильтровывают, промывают небольшим количеством насыщенного раствора поваренной соли и сушат при 60—70°.

Выход 25—30 г продукта, содержащего 80—90%, или 22—24 г, чистой двунариевой соли алой кислоты (80—88% от теоретического).

Анилид 2,3-оксинафтойной кислоты
(азотол А)

Мол. м. 263,2

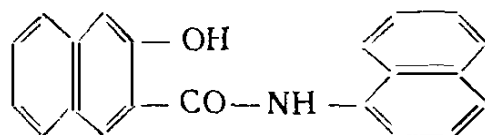


В четырехгорлую колбу емкостью 250—300 мл, снабженную мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником с газоотводной трубкой, загружают 140 мл высушенного над едким натром хлорбензола и 47 г (0,25 моль) 2,3-оксинафтойной кислоты. Включив мешалку, к реакционной смеси при 30° приливают 14 г (0,1 моль) треххлористого фосфора и 30 мин по каплям прибавляют 24 г (0,25 моль) свежеперегнанного анилина. Колбу на масляной бане медленно нагревают до 130° и выдерживают при этой температуре до тех пор, пока не прекратится выделение хлористого водорода (6—8 ч) и в хроматограмме на бумаге или в тонком слое на окиси алюминия не будет обнаруживаться анилин.

По окончании реакции массу переливают в литровую круглодонную колбу, содержащую 130 мл 6%-ного раствора соды (рН > 9,5). Хлорбензол отгоняют с водяным паром. Реакция среды в остатке должна оставаться щелочной, в противном случае прибавляют бикарбонат натрия. Остаток охлаждают до 50—60° и фильтруют. Осадок промывают горячей водой до получения почти бесцветного фильтрата, рН около 7. Сушат осадок при 60—70°.

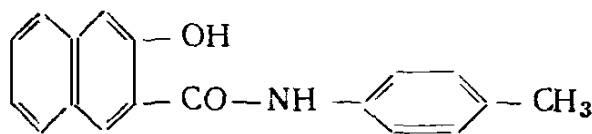
Выход 58—63 г (88—95% от теоретического). Т. пл. 247—248°.

Подобно азотолу А, получают и другие азотолы. Следует лишь заменить анилин эквимолекулярным количеством соответствующего амина. Выходы близки к 90—95% от теоретических.



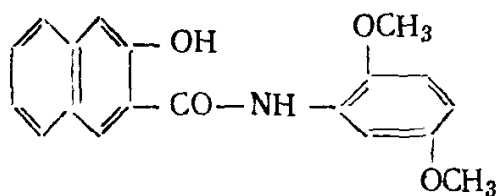
Азотол АНФ

Т. пл. 218—220°



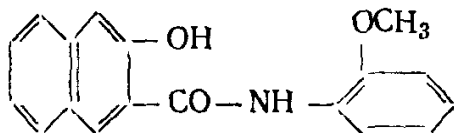
Азотол ПТ

Т. пл. 226—227°



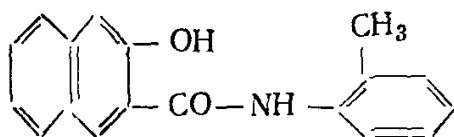
Азотол ДМА

Т. пл. 164—167°



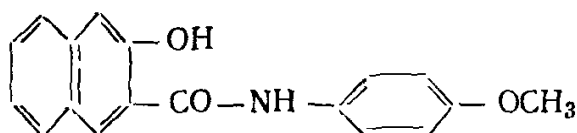
Азотол ОА

Т. пл. 197—198°



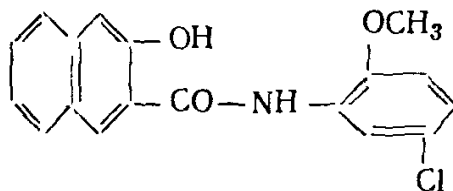
Азотол ОТ

Т. пл. 230—232°



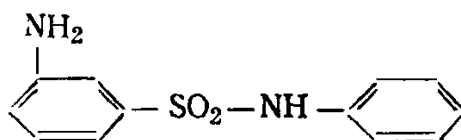
Азотол ПА

Т. пл. 209—211°



Азотол ХА

Качество полученных азотолов характеризуют бумажной хроматографией. Для этого хроматографическую бумагу сначала обрабатывают 10%-ным раствором 1-бромнафталина в хлороформе. После того как растворитель испарится, наносят микрокаплю 0,5—1%-ного испытуемого раствора арилида в 50%-ном водном растворе пиридина или бензола. Элюирование ведут 1-бромнафталином, насыщенным 80%-ной уксусной кислотой. Сушат хроматограмму на воздухе при комнатной температуре, а просматривают при ультрафиолетовом освещении или проявляют 0,1%-ным раствором 1-диазо-2-хлор-4-нитробензолом, с которым азотолы дают красное окрашивание. Проявление можно вести также и другими диазосоединениями.



Получение нитробензолсульфанилида

В трехгорлую колбу емкостью 300 мл, снабженную мешалкой, термометром и воронкой, загружают 28 г (0,3 моль) анилина и 200 мл воды. Смесь, хорошо размешивая, нагревают на водяной бане до 60°. В образующуюся эмульсию анилина в воде 2 ч прибавляют 75 г (0,33 моль) нитробензолсульфохлорида. В это же время вносят в эмульсию 23 г соды. Сульфохлорид и соду прибавляют небольшими порциями, следя за тем, чтобы реакция среды все время оставалась нейтральной на лакмус. Затем смесь размешивают еще 2 ч и проверяют конец ацилирования. Реакцию считают оконченной, если на 1 мл реакционной массы при титровании расходуется не более 2—3 капель 0,1 н. раствора нитрита натрия.

По окончании реакции массу охлаждают до комнатной температуры и, размешивая, приливают к ней соляную кислоту до pH 2—3. После 30-минутного размешивания нитробензолсульфанилид отфильтровывают, промывают водой до исчезновения кислой реакции и сушат при 60°.

Выход 68—72 г (81—86% от теоретического). Т. пл. 115—117°.

Получение аминобензолсульфанилида

В четырехгорлую колбу емкостью 400—500 мл, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, загружают 200 мл воды, 50 г тонко измельченной чугушной стружки и 10 мл концентрированной соляной кислоты. Травят стружку при 90—95° 15 мин. Колбу нагревают на масляной или водяной бане. В кипящую массу небольшими порциями 3 ч прибавляют нитробензолсульфанилид. После этого продолжают размешивать еще 30 мин.

Для осаждения солей железа и растворения м-аминобензолсульфанилида массу охлаждают до 70°, обрабатывают 35 мл 30%-ного раствора едкого натра и 3,5 г сухого растертого в порошок сульфата натрия. После 15-минутного размешивания при 70° смесь снова нагревают до 85—90° и фильтруют. Осадок на фильтре промывают 250 мл 0,5%-ного раствора едкого натра. Фильтрат с промывными водами точно нейтрализуют соляной кислотой (до pH 6,8—7,2). Через час опять проверяют реакцию среды. Она должна оставаться нейтральной. Выделившийся осадок аминобен-

золсульфаилида отфильтровывают, хорошо отжимают и промывают 50 мл воды. Сушат продукт до постоянного веса при 90—95°.

Выход 55—58 г (74—78% от теоретического по анилину). Т. пл. 124—126°.

ОКИСЛЕНИЕ

Окисление — это процесс, связанный с присоединением кислорода к органическому веществу или отщеплением водорода от него. В большинстве случаев при получении промежуточных продуктов методом окисления кислород участвует в образовании новой молекулы и входит в ее состав. Это, как правило, сопровождается потерей атома водорода, а в некоторых случаях, кроме того, — атомов углерода и других элементов. Например: при получении фталевого ангидрида из нафталина от молекулы последнего отщепляются два атома углерода и четыре атома водорода; бензилхлорид, окисляясь в бензальдегид, теряет атомы хлора и водорода.

В производстве промежуточных продуктов и красителей чаще всего применяют следующие окислители: гипохлорит натрия NaOCl , бихроматы натрия и калия $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, реже — марганцовокислый калий KMnO_4 , двуокись марганца MnO_2 , двуокись свинца PbO_2 и некоторые другие. Особое положение занимает кислород воздуха как наиболее доступный и дешевый. Исключительное значение он приобрел в контактно-каталитических процессах, а в настоящее время и в других окислительных процессах. Иногда в качестве окислителей используют нитросоединения, например динитрохлорбензол (см. получение кубового золотисто-желтого ЖХ, стр. 226). Как окислитель находит применение бутилнитрит, например при получении аценафтенхинона (стр. 110). Аценафтен, окисляясь бутилнитритом, сначала образует аценафтенхиноноксим, который, омыляясь, превращается в аценафтенхинон.

Успех реакции окисления зависит от специфических свойств окислителей. В зависимости от своей природы и среды они проявляют некоторые избирательные свойства. Так, бихроматы в кислой среде — весьма энергичные окислители и применяются при получении карбоновых кислот или для окисления антрацена до антрахиона. В содовой среде те же окислители мягче и применяются для окисления хлористого бензила в бензальдегид. Заметим кстати, что при окислении хлористого бензила соотношение соды и бихромата должно быть строго определенным: на 1 моль соды 2 моль бихромата. Без соблюдения этого условия выход бензальдегида резко снижается; при недостатке соды в качестве основного продукта образуется бензойная кислота.

Окисление в жидкой фазе чаще всего ведут в водной среде, реже в органическом растворителе или совсем без растворителя. В лаборатории проводить окисление рекомендуется либо в стеклянных колбах, либо в эмалированных котелках. Кислородом воздуха в газовой фазе окисляют на катализаторе при повышенной

температуре. Это окисление лучше вести в установках, контактные аппараты которых изготовлены из специальных сталей (см. получение фталевого ангидрида, стр. 112).

МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ ПРИ ОКИСЛЕНИИ

1. Производство фталевого ангидрида огне- и взрывоопасно. Как нафталин, так и фталевый ангидрид с воздухом образуют взрывоопасные смеси. Поэтому строго соблюдать концентрацию нафталина и фталевого ангидрида в смесях с воздухом, регулируя ее скоростью подачи воздуха в испаритель нафталина и в подогреватель нафталино-воздушной смеси. Не допускать проскока этих газов в атмосферу.

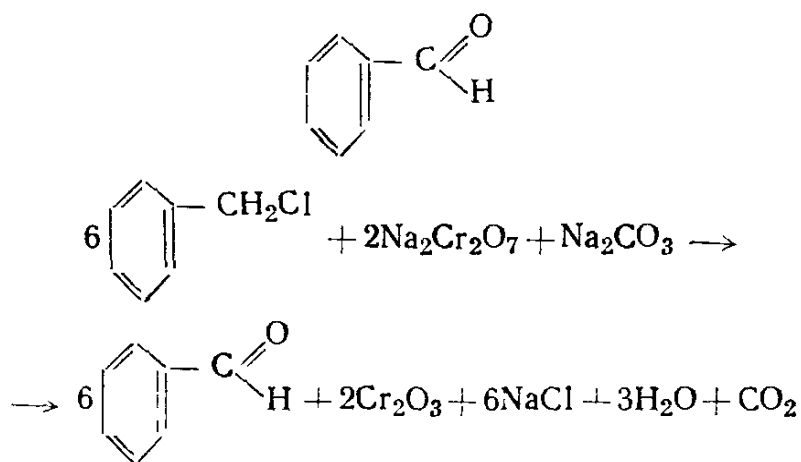
Нафтохинон, образующийся побочно при окислении нафталина, сильно раздражает слизистые оболочки глаз. Поэтому установку для синтеза фталевого ангидрида снабжать специальным вытяжным зонтом или монтировать в вытяжном шкафу.

2. Получать бутилнитрит и работать с ним только в вытяжном шкафу, так как он несколько токсичен.

3. О мерах предосторожности при работе с хлористым бензилом и нитротолуолом см. стр. 22, 34.

Бензальдегид

Мол. м. 106,1



В круглодонную колбу емкостью 250 мл, снабженную обратным холодильником, загружают 31,5 г (0,25 моль) хлористого бензила, 30 г (0,1 моль) кристаллического бихромата натрия $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 5,3 г (0,05 моль) кальцинированной соды и 150 мл воды. Туда же бросают кусочки пемзы или стеклянные капилляры для облегчения кипения; кипятят 10—12 ч. Конец реакции определяют по исчезновению запаха хлористого бензила.

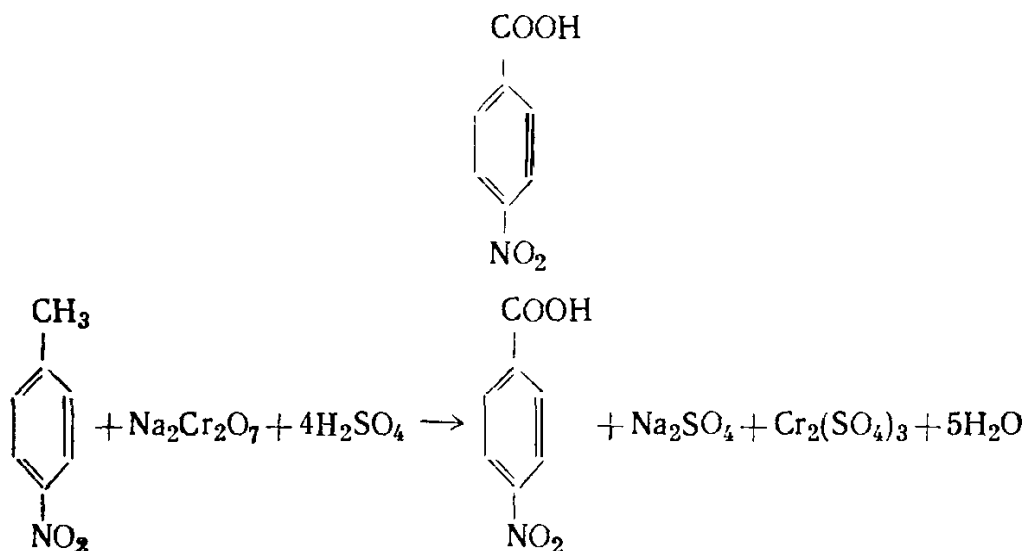
Образовавшийся бензальдегид отгоняют с водяным паром. Дистиллят разделяют в делительной воронке. Водный слой дважды

экстрагируют 60 мл эфира. Эфирный слой смешивают с бензальдегидом и сушат ночь над хлористым кальцием. Отогнав эфир, бензальдегид перегоняют в колбе с елочным дефлегматором длиной 40 см. Собирают фракцию с т. кип. 178—180°.

Выход 20—21 г (78—80% от теоретического).

n-Нитробензойная кислота

Мол. м. 167,1

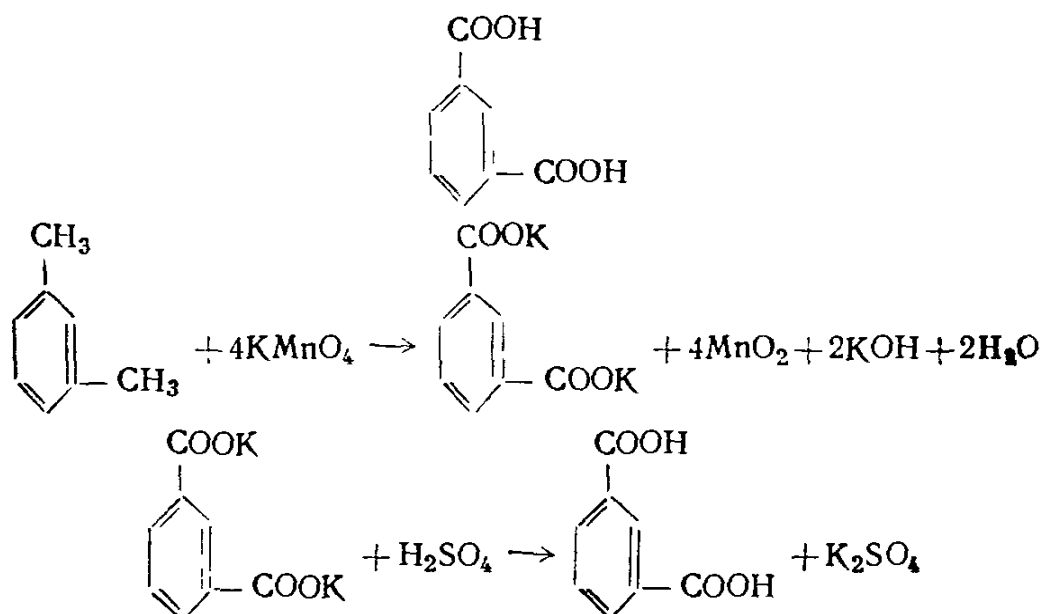


В трехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой, термометром и капельной воронкой, загружают, хорошо размешивая, 120 г 70%-ной серной кислоты (пл. 1,615) и 27,4 г (0,2 моль) *n*-нитротолуола. Смесь нагревают на водяной бане; к ней при 80° 4—5 ч приливают по каплям раствор двуххромовокислого натрия, полученного растворением 140 г кристаллического бихромата натрия в 150 мл воды при нагревании. Когда внесут весь бихромат, колбу нагревают до 90° и выдерживают при этой температуре еще 1 ч. Затем смесь охлаждают до комнатной температуры, осадок отфильтровывают и промывают 200 мл воды.

Для очистки *n*-нитробензойной кислоты осадок суспендируют в 150—160 мл горячего (70—80°) 10%-ного раствора соды. Раствор охлаждают до 15—20°; отфильтровывают непрореагировавший *n*-нитротолуол, который на фильтре промывают 5—10%-ным раствором соды до тех пор, пока подкисляемый фильтрат не перестанет давать мути. Остаток сушат на воздухе. Непрореагировавшего *n*-нитротолуола бывает обычно 9—11 г (34—40% от загруженного).

К фильтрату с промывными водами, хорошо размешивая, медленно, по каплям, приливают соляную кислоту до кислой реакции на конго-бумажку. Осадок *n*-нитробензойной кислоты отфильтровывают, промывают водой и сушат при 80—90°.

Выход 18—20 г (85—94% от теоретического, считая на вошедший в реакцию *n*-нитротолуол). Т. пл. 234—236°.



В четырехгорлой колбе емкостью 3 л, снабженной мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и термометром, растворяют 325 г (2,06 моль) марганцовокислого калия в 1,5 л горячей (90°) воды. Туда же 1—2 ч приливают по каплям 62 мл (53 г, или 0,5 моль) *м*-ксилола и массу нагревают до кипения. После четырехчасового кипячения двуокись марганца отфильтровывают и промывают горячей водой до тех пор, пока в пробе фильтрата не перестанет проявляться муть при подкислении соляной кислотой. Непрореагировавший *м*-ксилол отгоняют с паром.

К фильтрату и промывным водам приливают серную кислоту до pH 2—3. Выпавший осадок по охлаждении раствора отфильтровывают, промывают водой и сушат при 100°.

Выход 50—55 г (60—66% от теоретического). Т. пл. 346—347°.

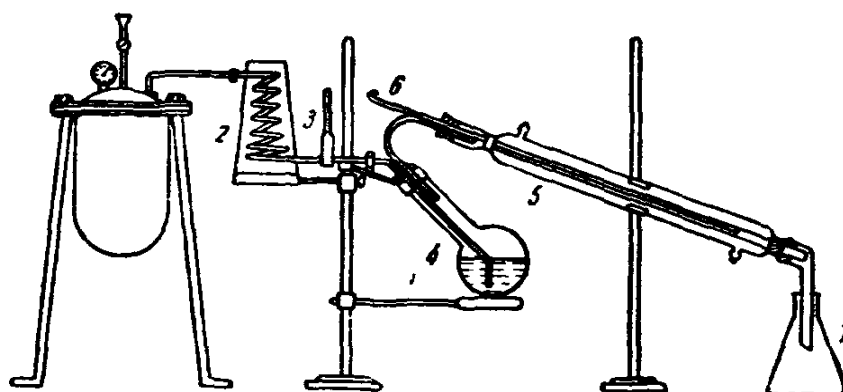
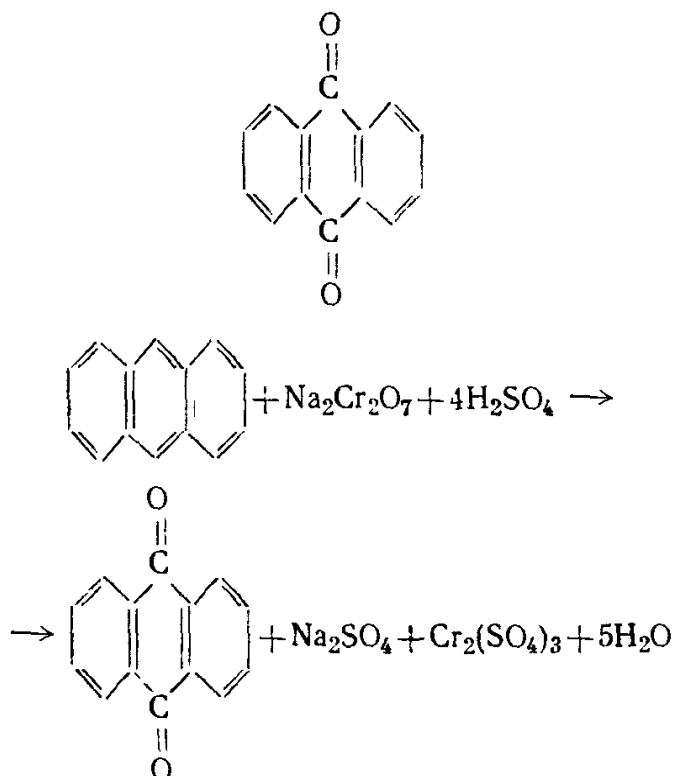


Рис. 19. Прибор для перегонки с перегретым паром:

1 — медный или железный парообразователь с манометром;
 2 — пароперегреватель в асбестовом кожухе; 3 — гильза для термометра;
 4 — перегонная колба; 5 — прямой холодильник;
 6 — стеклянная палочка; 7 — приемная колба

Антрахинон

Мол. м. 208,1



В четырехгорлую колбу емкостью 1 л, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой, загружают 520 мл 10%-ного раствора двуххромовокислого натрия и 26,7 г (0,15 моль) сублимированного антрацена. Смесь, хорошо размешивая, нагревают до 80° и при этой температуре в нее 10 ч прибавляют по каплям 110 мл 50%-ной серной кислоты, следя за тем, чтобы среда все время оставалась кислой. К концу прибавления кислоты смесь нагревают до кипения и кипятят 2 ч.

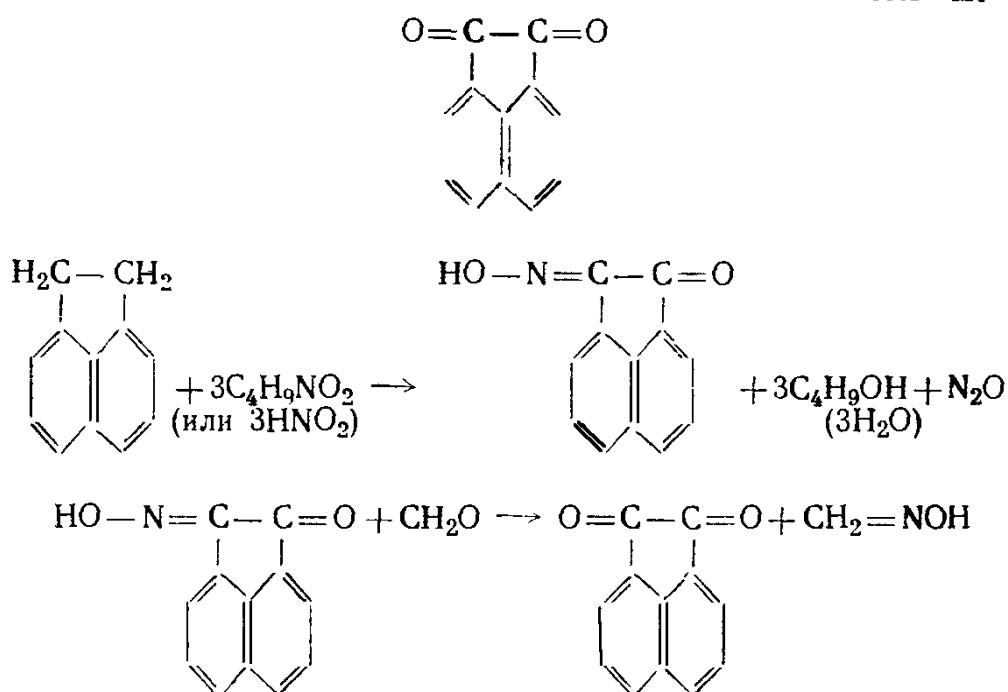
Антрахинон отфильтровывают, хорошо промывают водой и сушат. В нем содержатся непрореагировавший антрацен и другие примеси, находившиеся в исходном продукте. Чтобы очистить сырой антрахинон, его нагревают при 120° с 2,5-кратным количеством моногидрата до тех пор, пока не перестанет выделяться сернистый газ (примерно 3 ч). Затем массу охлаждают до 80° и, хорошо размешивая, 1 ч прибавляют к ней по каплям воду до получения 30%-ного раствора серной кислоты. По охлаждении раствора до комнатной температуры антрахинон отфильтровывают и промывают водой.

Чтобы дополнительно очистить антрахинон, его перегоняют с перегретым паром (рис. 19, стр. 108) при 240—260° или повторно очищают с серной кислотой. После двойной очистки сырого антрахинона получают совершенно чистый, слабо-желтого цвета порошок.

Выход 25—28 г (60—66% от теоретического). Т. пл. 281—283°.

Аценафтенхинон

Мол. м. 182.1



Получение бутилнитрита

В четырехгорлую колбу емкостью 400 мл, снабженную мешалкой, термометром и капельной воронкой, загружают 35 мл воды, 74 г (1 моль) *n*-бутилового спирта и 76 г (1,1 моль) нитрита натрия. К охлажденному до 8° раствору, хорошо размешивая, приливают по каплям 110 мл 35%-ной соляной кислоты. Температура при этом не должна подниматься выше 12—15°. К концу реакции среда должна оставаться кислой (индикатор—конго-бумажка) и содержать небольшой избыток нитрита натрия (индикатор — иодкрахмальная бумажка).

После часового размешивания при 12—15° к раствору прибавляют 70 мл воды и отделяют бутилнитритный слой в делительной воронке. Бутилнитрит промывают сначала 2—3 раза чистой водой, затем водой, содержащей 23 г/л NaHCO₃ и 250 г/л NaCl, и опять водой до нейтральной реакции.

Выход 89—91 г (86—88% от теоретического). Т. кип. 74—75°. Аналогично могут быть получены другие алкилнитриты.

Получение аценафтенхинонмонооксида

Первый способ. В сухую четырехгорлую колбу емкостью 300—500 мл, снабженную мешалкой, капельной воронкой, термометром и обратным холодильником, загружают 80 мл безводного *n*-бутилового спирта и 23,3 г (0,15 моль) аценафтена. Включив мешалку, содержимое нагревают на водяной бане до 92—95° и быстро прибавляют 40 мл 22%-ного раствора HCl в *n*-бутиловом спирте. Этот

раствор получают, насыщая сухой бутиловый спирт хлористым водородом.

Заменяв кипящую водяную баню охлаждающей, 1—2 ч при температуре не выше 100° вливают в колбу по каплям 66 г бутилнитрита. Когда прибавят весь бутилнитрит, размешивание продолжают еще 1 ч. Затем реакционную массу разбавляют 160 мл воды, нагретой до 70°. Заменяв обратный холодильник прямым, отгоняют бутиловый спирт и воду до тех пор, пока температура не поднимется до 100° и пока добавление поваренной соли в пробу дистиллята не перестанет вызывать выделения капелек бутилового спирта. После отгонки спирта добавляют 160 мл холодной воды, кислоту частично нейтрализуют 25%-ным раствором едкого натра (8—12 мл) до pH 3—4. Остаток бутилового спирта отгоняют с паром.

По охлаждении массы до комнатной температуры аценафтенхинонмонооксим отфильтровывают и промывают водой до тех пор, пока фильтрат не станет бесцветным.

Второй способ. В четырехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой, двумя капельными воронками и обратным холодильником, загружают 260 г перегнанного триэтиленгликоля и 23,3 г (0,15 моль) аценафтена. Смесь нагревают до 97—100° и размешивают при этой температуре до полного растворения аценафтена. Затем в раствор загружают 8 мл 27,5%-ной соляной кислоты и из капельных воронок 2 ч прибавляют по каплям одновременно 79 мл 27,5%-ной соляной кислоты и раствор 42 г (0,45 моль) нитрита натрия в 55 мл воды. Температура должна быть 98—104°. Строго следят за тем, чтобы реакция среды все время оставалась кислой на конгобумажку. Даже кратковременный избыток нитрита натрия в отсутствии кислоты приводит к осмолению.

После прибавления нитрита натрия и соляной кислоты реакционную массу размешивают при 98—104° еще 1 ч. Затем прибавляют 100 мл воды и, охладив до 50—60°, переносят в стакан с мешалкой. Колбу споласкивают 100 мл воды и эту воду также выливают в стакан.

Выделяют аценафтенхинонмонооксим, нейтрализуя массу 30—45%-ным раствором соды до pH 5—6 (отсутствие реакции на конгобумажку или слабое фиолетовое окрашивание ее) и затем разбавляя 200 мл воды. Температура при этом снижается до 25—40°. После часового размешивания массу фильтруют, отжимают, промывают водой до нейтральной реакции.

Получение аценафтенхинона

Аценафтенхинонмонооксим гидролизуют разбавленной серной кислотой в присутствии формальдегида. Для этого полученную пасту загружают в 230 мл 17,5%-ной серной кислоты, добавляют 45 мл 35%-ного формалина и нагревают на кипящей водяной бане 4 ч, все время помешивая.

Конец гидролиза определяют растворимостью продукта в соде. Для этого отбирают пробу реакционной массы (примерно 0,5 г сухого вещества), фильтруют, промывают водой до нейтральной реакции или до отрицательной реакции на конго-бумажку. Осадок при 80—90° растворяют в 5 мл 10%-ного раствора соды и фильтруют горячим. Из фильтрата при подкислении его концентрированной соляной кислотой не должен выпадать осадок; допускается лишь слабое помутнение раствора. При обильном выделении осадка нагревают еще 1—2 ч.

По окончании гидролиза массу охлаждают до комнатной температуры и фильтруют. Осадок на фильтре промывают водой до нейтральной реакции ($\text{pH} > 6,3$). Сушат осадок на воздухе.

Выход 19—20 г (70—73% от теоретического).

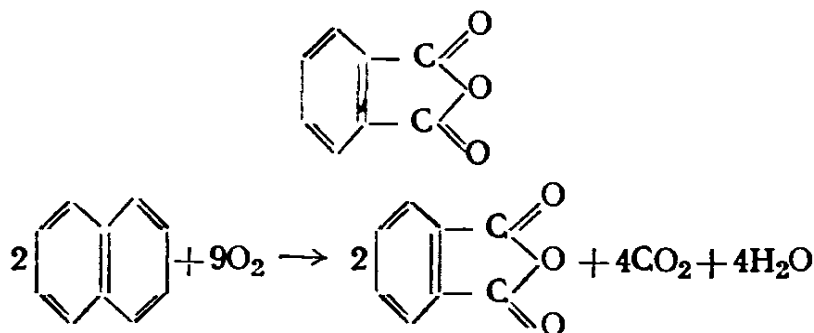
Очистка аценафтенхинона

Если надо очистить полученный аценафтенхинон, поступают следующим образом. Пасту технического продукта загружают в колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником. Прибавляют 15%-ный раствор бисульфита натрия — столько, чтобы в нем было 30 г NaHSO_3 . Массу нагревают до 100—102° и выдерживают при этой температуре 2 ч. Затем массу охлаждают до 80°, разбавляют половинным количеством воды, охлаждают до 50° и при этой температуре быстро фильтруют. Ниже 40° вещество начинает кристаллизоваться. Фильтр с небольшим смолистым осадком промывают 20—30 мл горячей воды (50—60°).

Раствор бисульфитного соединения снова загружают в колбу с мешалкой и добавляют соду до щелочной реакции на фенолфталеиновую бумажку. Смесь нагревают до 90°, выдерживают при этой температуре 30 мин, фильтруют и промывают горячей водой до нейтральной реакции промывных вод (бриллиантовая желтая бумажка не окрашивается). Осадок на фильтре отжимают и сушат при 50—60°. Т. пл. 256—258°.

Фталевый ангидрид

Мол. м. 148,1



Нафталин во фталевый ангидрид окисляют кислородом воздуха в специальной установке (рис. 20), в которой нафталиновоздушную

смесь пропускают над нагретой до $435-450^{\circ}$ полупятиокисью ванадия (V_2O_5). Установка для окисления состоит из отдельных аппаратов и контрольно-измерительных приборов.

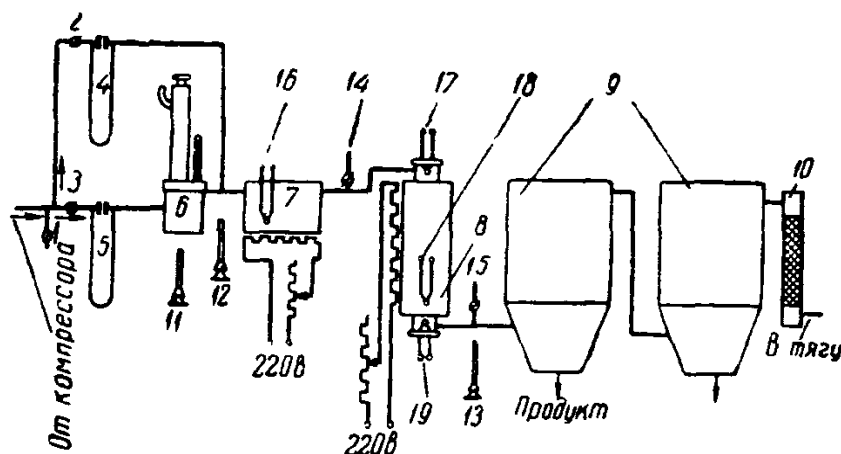


Рис 20 Схема установки окисления нафталина во фталевый ангидрид

1, 2, 3 — краны воздушных линий, 4, 5 — реометры, 6 — испаритель нафталина, 7 — электроподогреватель нафталино-воздушной смеси, 8 — контактный аппарат, 9 — конденсаторы, 10 — фильтр, заполненный стеклянной ватой, 11, 12, 13 — газовые горелки, 14, 15 — краны для отбора проб, 16, 17, 18, 19 — термопары

Контактный аппарат 8 (он же изображен отдельно на рис. 21) — стальной, сварной, вертикальный аппарат с четырьмя трубками (диаметр 16 мм, толщина стенки 3 мм) из нержавеющей стали, вваренными в цилиндрический кожух-баню. Обогревается контактный аппарат электричеством. Теплоноситель — расплав смеси солей: 45% $NaNO_2$ и 55% KNO_3 .

Испаритель нафталина 6 (он же изображен отдельно на рис. 22) — стальная коробка емкостью 0,5 л с питателем расплавленного нафталина. Питатель и испаритель снабжены стеклянными окошками для определения уровня нафталина. Обогревается питатель электричеством, а испаритель — голым огнем от газовой горелки.

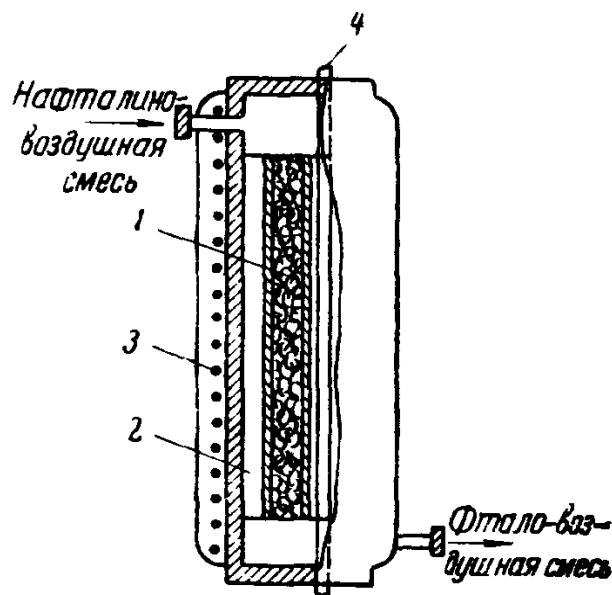


Рис 21. Контактный аппарат:

1 — трубка с катализатором, 2 — баня с расплавом солей, 3 — электрообогрев, 4 — гильза для термопар

Подогреватель нафталино-воздушной смеси 7 (он же изображен отдельно на рис. 23) — железная сварная коробка с вваренным в нее стальным змеевиком; диаметр змеевика — 10—12 мм. Обогревается аппарат электричеством. Теплоноситель — расплав солей.

Конденсаторы 9 (один из них изображен отдельно на рис. 24) — железные сварные аппараты емкостью 15—25 л с конусным дном. Нижняя часть усеченного конуса представляет собой люк, через который выгружают фталевый ангидрид. Обогреваются конденсаторы электрическими лампами или рефлектором.

Аппараты между собою соединены стальными трубками с накидными гайками.

За 2—3 ч до начала работы включают электрообо-

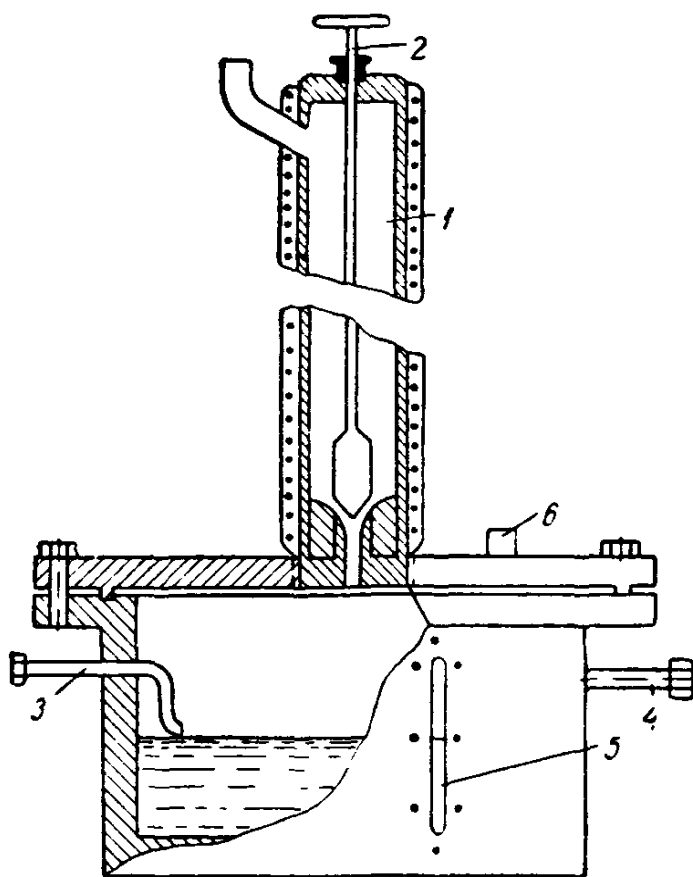


Рис. 22. Испаритель нафталина:

1 — плавитель нафталина с электрообогревом; 2 — запорный вентиль; 3 — трубка для подачи воздуха; 4 — трубка для отвода нафталино-воздушной смеси; 5 — смотровая щель; 6 — гильза для термометра

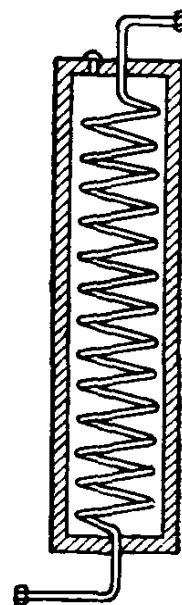


Рис. 23. Подогреватель нафталино-воздушной смеси

грев подогревателя нафталино-воздушной смеси и подогреватель контактного аппарата. Одновременно в питатель испарителя нафталина через загрузочное отверстие вносят 100 г прессованного или кристаллического нафталина и включают обогрев. К началу работы температура в испарителе должна быть 130—135°. Когда температура в аппарате 8 поднимется до 350°, включают компрессор и при закрытом кране 3 через реометр 4 со скоростью 7—9 л/мин продувают систему горячим воздухом.

Примечания: 1. Кран 2 следует открывать осторожно, так как вазелиновое масло реометра может перескочить в систему.

2. Скорость подачи воздуха легче всего регулировать краном 1, который в процессе всей работы остается открытым; по необходимости его прикрывают.

Продувают систему до тех пор, пока не установится температура $450\text{--}460^\circ$ — в аппарате 7, $435\text{--}450^\circ$ — в аппарате 8. В испарителе 6 температура должна быть $130\text{--}135^\circ$. Затем открывают кран 3 и со скоростью 8 л/мин подают воздух в испаритель нафталина. Одновременно через реометр 4 подают воздух со скоростью 7 л/мин. Температура падает до $126\text{--}130^\circ$, на этом уровне ее поддерживают в течение всего процесса.

Все время строго следят за скоростью подачи воздуха и температурой в аппаратах системы. В аппаратах 7 и 8 температуру регулируют реостатами и поддерживают ее на уровне $450\text{--}460^\circ$ — термопара 16 аппарата 7, $420\text{--}445$ — термопара 17 аппарата 8, $435\text{--}450^\circ$ — термопара 18 аппарата 8, $370\text{--}380^\circ$ — термопара 19 аппарата 8.

Далее фтало-воздушная смесь поступает в нагретые до $80\text{--}100^\circ$ конденсаторы 9. На их стенках конденсируется фталевый ангидрид. Деревянным молоточком его сбивают со стенок, выгружают через нижний люк и взвешивают.

В процессе реакции образуется значительное количество нафтохинона. Для его улавливания за аппаратами 9 устанавливают трубку 10 с фильтром из стеклянной ваты. Сброс газов ведется в тягу.

Чтобы остановить систему, необходимо:

- 1) выключить обогрев аппаратов 6, 7, 8, 9,
- 2) открыв краны 1 и 2 и закрыв кран 3, систему через реометр 4 продуть 30 мин воздухом со скоростью 7—9 л/мин,
- 3) после продувки выключить подачу воздуха.

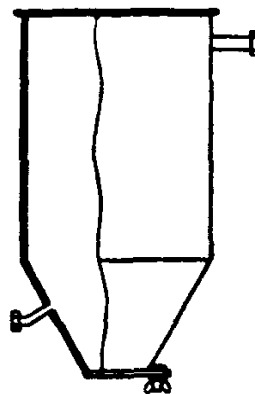


Рис 24 Конденсатор

КОНДЕНСАЦИИ

Конденсации — реакции, сопровождающиеся возникновением новых углерод-углеродных связей или связей углерода с гетероатомами (азотом, серой, кислородом и др. при образовании гетероцикла). Новые углерод-углеродные связи, а также связи $C-N$, $C-S$, $C-O$ и др. (в гетероциклах) могут возникать как внутри одной молекулы (внутримолекулярная конденсация), так и между двумя и более молекулами (межмолекулярная конденсация).

Обычно реакции протекают в присутствии конденсирующих средств и сопровождаются отщеплением молекул низкомолекулярных веществ: H_2 , H_2O , HCl , C_2H_5OH и др. Конденсирующие средства по своей природе разнообразны и часто отчетливо проявляют избирательное действие в различных реакциях, некоторые из них служат реагентами, связывающими отщепляющиеся вещества. Например, хлористый цинк и концентрированная серная кислота поглощают

воду, хлористый алюминий участвует в образовании промежуточных соединений. Часть конденсирующих средств — типичные катализаторы, вносимые в среду в ничтожно малом количестве и в процессе реакции не изменяющиеся. К ним, например, относится $MnSO_4$ в реакции образования динитростильбендисульфокислоты (стр. 117).

Методом конденсации получают довольно большое количество промежуточных продуктов и красителей. Разнообразие промежуточных продуктов и красителей, получаемых этим методом, не дает возможности выразить процесс общим химическим уравнением. Различные случаи конденсации систематизируют по отщепляющимся простым молекулам: H_2O , HCl и т. п.

Условия проведения конденсации также весьма разнообразны. Например, циклогексанон с анилином конденсируют в солянокислой среде в автоклаве при 125° . Большинство же процессов конденсации проводят при атмосферном давлении и температуре до 100° в стеклянной аппаратуре. Конденсацию, протекающую в присутствии хлористого алюминия, и конденсацию с отщеплением воды в присутствии хлористого цинка или серной кислоты следует вести в безводной среде; реагенты должны быть сухими. Для хлористого алюминия это особенно важно, так как самое небольшое количество воды в продукте значительно снижает выход или совсем приостанавливает реакцию. Это также очень важно в отношении конденсации в среде органического растворителя (см. получение окситетрагидронафтохинолина, стр. 126). Органические растворители и реагенты сушат обычно над свежeproкаленным хлористым кальцием, сульфатом натрия, твердым едким натром и др. и затем перегоняют.

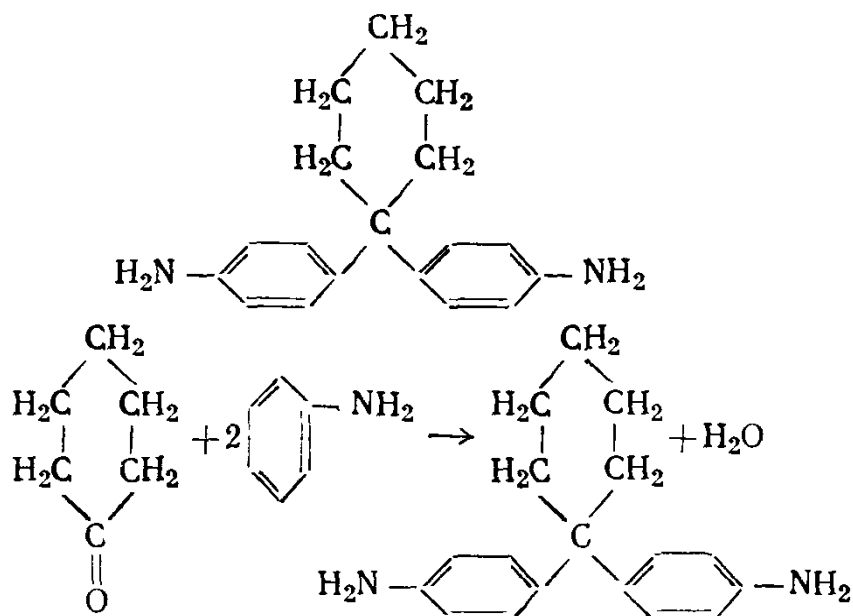
Конденсацию с выделением хлористого водорода ведут только в вытяжном шкафу и обязательно поглощают HCl водой. Это поглощение должно проходить только в поверхностном слое воды, для чего газоотводную трубку опускают в сосуд над поверхностью воды примерно на 1—3 мм (см. рис. 3, стр. 9). В случае соприкосновения трубки с водой возможно засасывание воды в реакционную массу.

МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ ПРИ КОНДЕНСАЦИИ

1. Хлористый алюминий весьма жадно поглощает воду, выделяя большое количество тепла и хлористый водород. Поэтому возможны ожоги и отравление газообразным HCl . Работать с хлористым алюминием только в вытяжном шкафу.

2. Работая с бензантроном, помнить, что он может вызвать кожные заболевания — дерматиты.

3. О мерах предосторожности в работе с углеводородами, аминами и другими соединениями, а также уход за автоклавами см. стр. 10, 34, 46, 65.



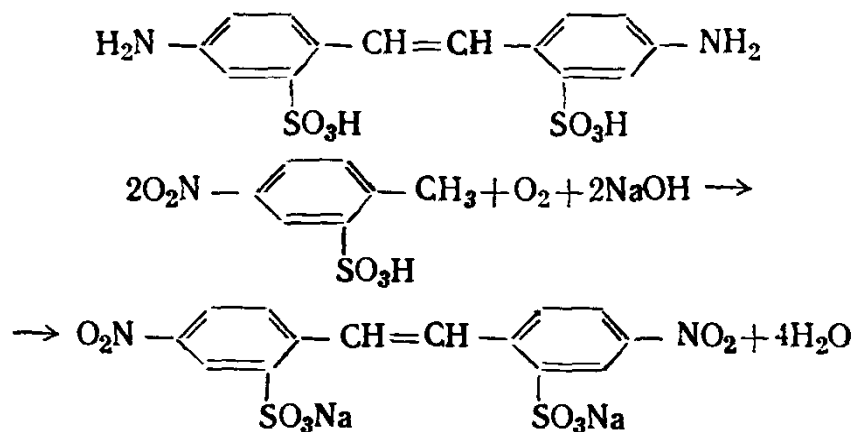
В стальной емкости 0,5 л эмалированный автоклав или автоклав с фарфоровым вкладышем загружают 165 мл анилина, 150 мл концентрированной соляной кислоты и 49 г (0,5 моль) циклогексанона. Автоклав герметизируют и, включив мешалку, нагревают до 125°. Его содержимое размешивают при этой температуре 10 ч.

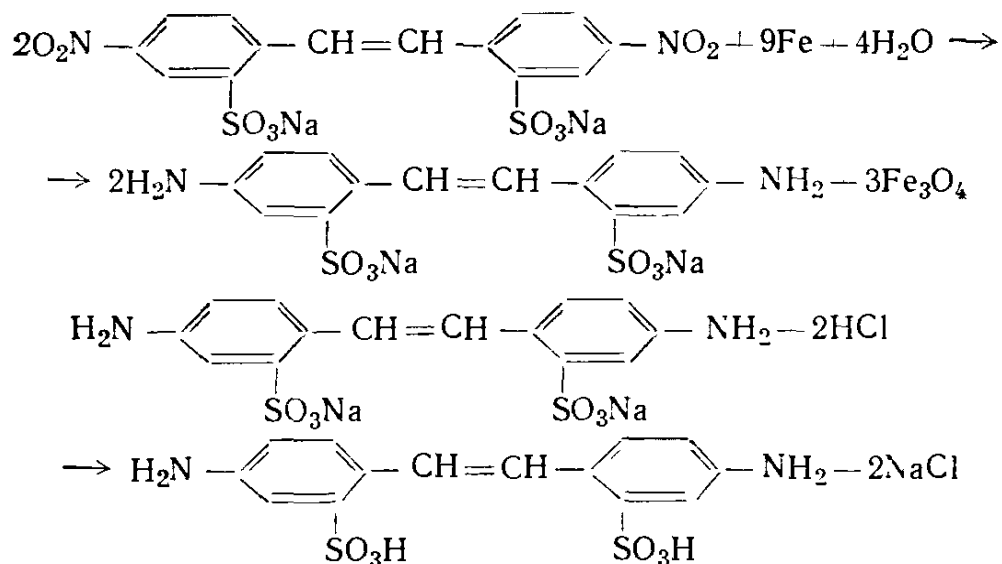
После этого автоклав охлаждают до комнатной температуры. Спустив давление и открыв аппарат, содержимое переносят в круглодонную колбу с 300 мл воды; приливают сюда 200 мл 33%-ного раствора едкого натра и избыток анилина отгоняют с паром. Массе дают остыть до комнатной температуры, осадок 4',4''-диаминодифенил-1,1-циклогексана отфильтровывают, промывают водой и сушат на воздухе.

Выход 115—120 г (86—90% от теоретического). Т. пл. 108—110°.

4,4'-Диаминостильбен-2,2'-дисульфокислота

Мол. м. 370,2





В колбу Бунзена емкостью 1 л загружают 68 г 96%-ной 4-нитротолуол-2-сульфокислоты (65,1 г, или 0,3 моль, чистой кислоты) и 600 мл 4%-ного раствора NaOH. Вместо 96%-ной можно брать эквивалентное количество нитросульфокислоты другой концентрации. Смесь нагревают на водяной бане при 48—50° до полного растворения нитросульфокислоты. pH среды 12—12,5 (проба на тиазоловую бумажку — краснеет). Затем температуру поднимают до 62° и добавляют 2 мл 10%-ного раствора марганцового мыла, полученного смешением эмульсии мыла с 0,7 г сернокислого марганца, и 90 мл 30%-ного раствора едкого натра. Колбу закрывают пробкой со вставленными термометром и стеклянной трубкой, доходящей почти до дна. Колбу соединяют с водоструйным насосом. Просасывают воздух через раствор до полного окисления нитротолуолсульфокислоты.

Окисление считают окончанным, если проба реакционной массы, подкисленная соляной кислотой (pH 2—3), дает прозрачный раствор. При охлаждении раствора выпадают красные пластинчатые кристаллы.

По окончании реакции массу охлаждают до 50—52° и медленно, хорошо размешивая, приливают ее к 85 мл 30%-ной соляной кислоты. Выделяют динитростильбендисульфокислоту высаливанием 240 г тонко измельченной поваренной соли при небольшом размешивании (10—12 об/мин мешалки) 4 ч. Осадок отфильтровывают и промывают насыщенным раствором поваренной соли.

Полученную пасту динитростильбендисульфокислоты без дальнейшей очистки восстанавливают в диаминостильбендисульфокислоту.

Получение 4,4'-диаминостильбен- 2,2'-дисульфокислоты

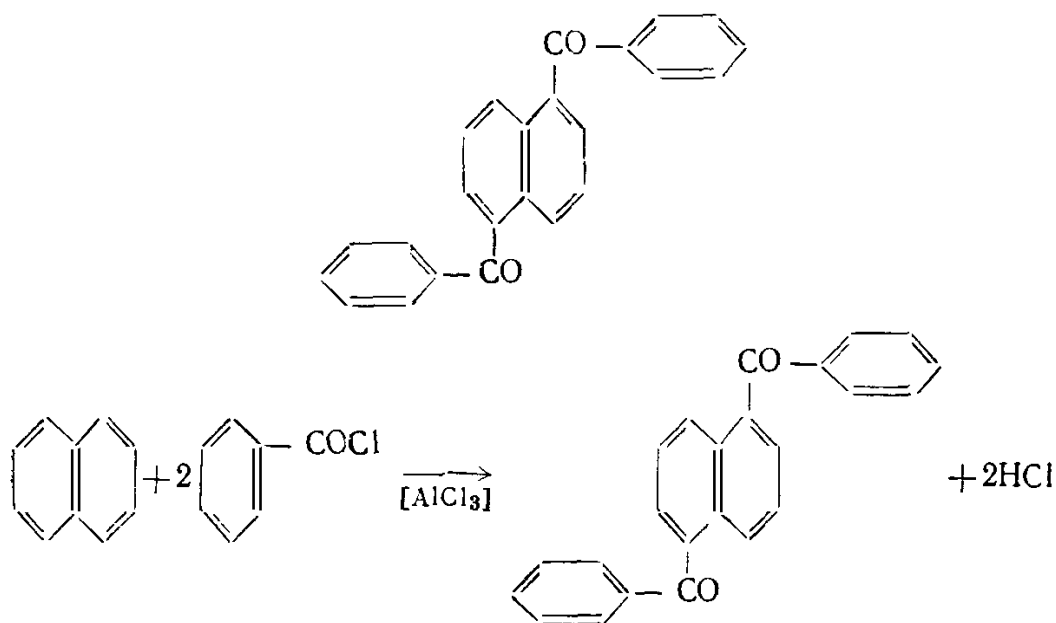
В чугунный котелок емкостью 1 л загружают 80 г чугунных стружек, 240 мл воды и 20 мл концентрированной соляной кислоты. Протравливают стружку при кипении 10—15 мин. Затем в котелок

небольшими порциями 30—40 мин вносят пасту двуназтриевой соли 4,4'-динитростильбен-2,2'-дисульфокислоты. Смесь кипятят 3 ч. По окончании реакции соли железа осаждают содой, проверяя щелочность среды бриллиантовой желтой бумажкой. Шлам отфильтровывают и промывают водой. К фильтру добавляют соляную кислоту до pH 2—3 и оставляют на ночь. На следующий день осадок 4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфокислоты отфильтровывают, тщательно отжимают на фильтре и сушат при 50—60°.

Выход 80—90 г продукта, содержащего 90—95%, или 75—80 г, чистой кислоты (61—65% от теоретического).

1,5-Дибензоилнафталин

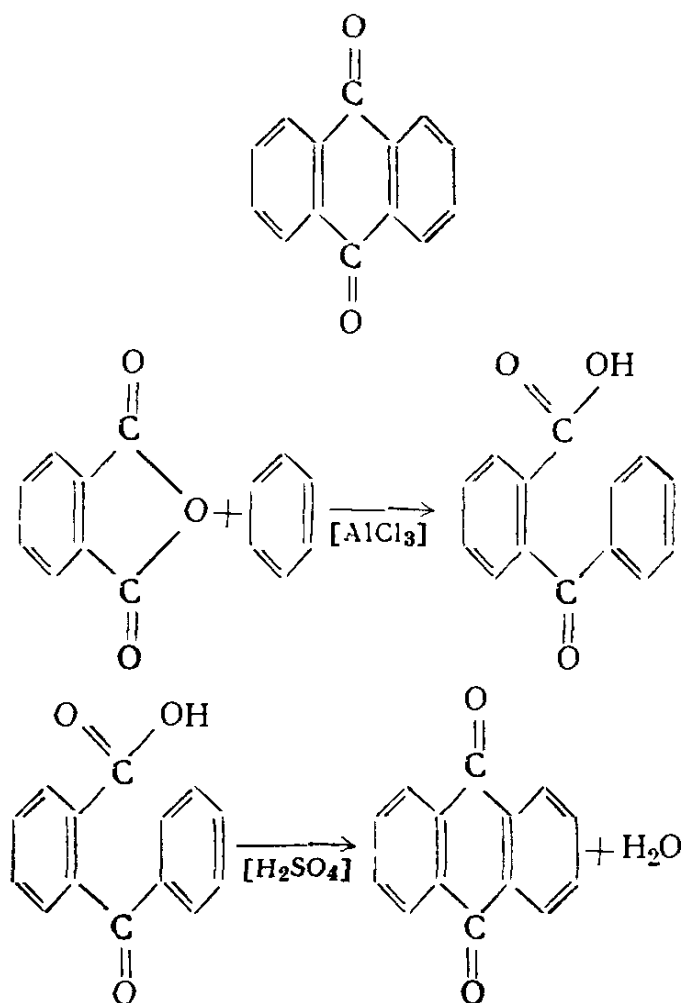
Мол. м. 336,2



В трехгорлую колбу емкостью 250—300 мл, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, загружают 100 г безводного хлористого алюминия и 75 г (0,53 моль) бензоилхлорида. Помешивая, нагревают колбу до полного растворения хлористого алюминия. Снизив температуру до 60°, час маленькими порциями прибавляют к смеси 25,2 г (0,2 моль) порошка нафталина, просеянного через сито № 20. При этом возможно вспенивание.

Когда прибавят весь нафталин, реакционную массу, размешивая, нагревают при 70° 12 ч. Еще горячую массу выливают в 1 л горячей (70°) воды. Выделившиеся мелкие гранулы 1,5-дибензоилнафталина с небольшой примесью 1,8-изомера отфильтровывают и промывают горячей (70°) водой до нейтральной реакции. Высушив при комнатной температуре, технический продукт перекристаллизовывают из хлорбензола.

Выход 1,5-дибензоилнафталина 30—35 г (45—52% от теоретического). Т. пл. 180—183°.



Получение о-бензоилбензойной кислоты

В четырехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником с газоотводной трубкой, загружают 105 г безводного хлористого алюминия и 180 мл сухого бензола. Смесь при комнатной температуре размешивают 1 ч, затем к ней небольшими порциями добавляют в виде тонкого порошка 44,5 г (0,3 моль) свежеплавленного фталевого ангидрида. Температура во время загрузки ангидрида не должна подниматься выше 40°. Если нужно, колбу охлаждают водой.

Когда прибавят весь ангидрид, реакционную массу нагревают до 50° и выдерживают при этой температуре 4 ч. Если наступил конец реакции, выделение хлористого водорода почти полностью прекращается. Для выделения бензоилбензойной кислоты массу охлаждают до комнатной температуры и осторожно, хорошо размешивая, выливают в 500 мл воды. После 10-минутного размешивания алюминиевый комплекс разлагают, добавляя к массе 200 мл 30%-ной серной кислоты; бензол отгоняют с водяным паром.

Бензоилбензойную кислоту после охлаждения массы отфильтровывают и промывают до отрицательной реакции на ион SO_4^{2-} . Полученную пасту технического продукта при комнатной температуре, или слабо нагревая, растворяют в 8—10%-ном растворе соды. Раствор фильтруют и из фильтрата выделяют бензоилбензойную кислоту, добавляя соляную или серную кислоту. Осадок бензоилбензойной кислоты отфильтровывают, промывают водой до отрицательной реакции на минеральную кислоту (конго-бумажка синее) и сушат на воздухе.

Выход 60—62 г (88—91% от теоретического). Т. пл. 120—125°.

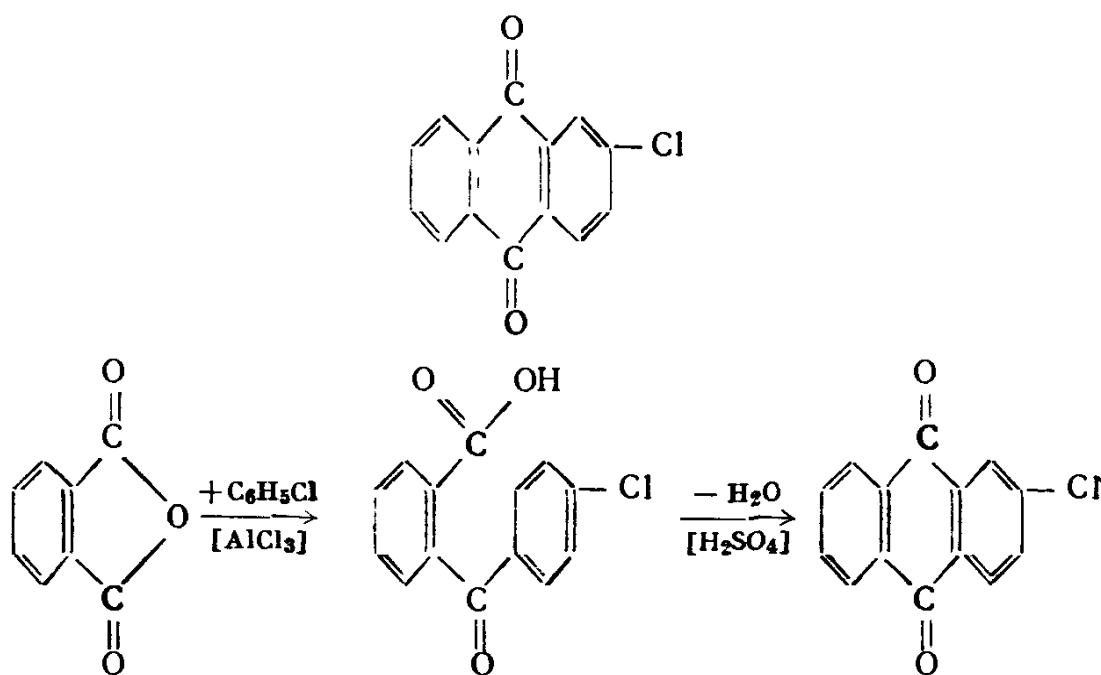
Дегидратация

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и термометром, загружают 140 г (76 мл) моногидрата. Колбу нагревают до 130—135° и, включив мешалку, 15 мин вносят в нее 45,2 г (0,2 моль) бензоилбензойной кислоты. Продолжают размешивать до полной дегидратации примерно 3 ч. Для определения конца дегидратации отбирают пробу, кипятят ее с раствором едкого натра и фильтруют. В фильтрате после подкисления не должен выпадать осадок. Даже незначительное помутнение недопустимо.

По окончании выдержки охлажденную до 100° реакцию массу, хорошо размешивая, выливают в 500 мл холодной (10—12°) воды. Суспензию нагревают до 95°, фильтруют и промывают горячей водой до нейтральной реакции и до получения бесцветного фильтрата. Сушат продукт при 100°. Выход 54—56 г (около 98% от теоретического). Т. пл. 280—282°.

β-Хлорантрахинон

Мол. м. 242,5



Получение хлорбензоилбензойной кислоты

В прибор, описанный на стр. 120 (см. получение бензоилбензойной кислоты), загружают 44,5 г (0,3 моль) плавленого фталевого ангидрида и 150 мл сухого хлорбензола. Смесь 5—10 мин размешивают и быстро вносят в нее 105 г безводного хлористого алюминия. Температуру постепенно поднимают до 50° и выдерживают при этой температуре 2—3 ч. Выделение хлористого водорода должно почти полностью прекратиться.

Выделяют и очищают хлорбензоилбензойную кислоту аналогично бензоилбензойной кислоте (стр. 120).

Выход 70—74 г (90—95% от теоретического). Т. пл. 145—149°.

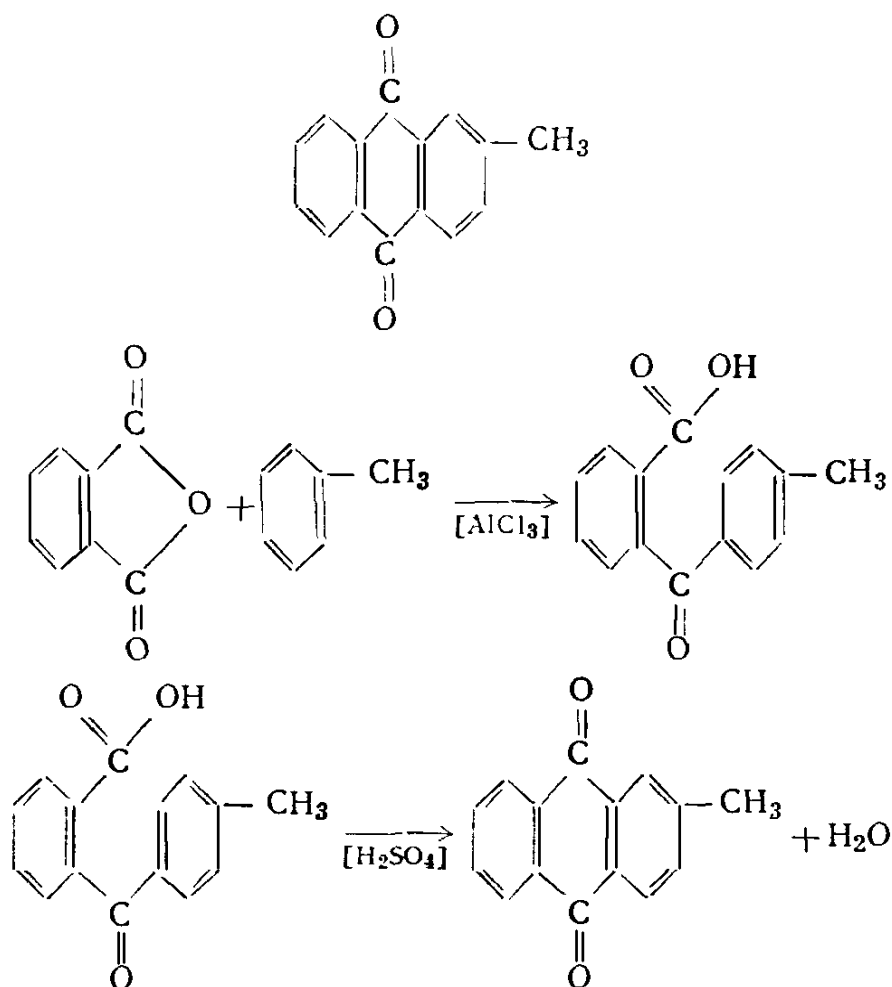
Дегидратация

Дегидратацию 52 г (0,2 моль) хлорбензоилбензойной кислоты в 76 мл моногидрата ведут при 130—135° по методике получения антрахинона (стр. 120).

Выход 43—45 г (89—93% от теоретического). Т. пл. 200—205°.

β-Метилантрахинон

Мол. м. 222,1



Получение толуилбензойной кислоты

В четырехгорлую колбу емкостью 400 мл, снабженную мешалкой, термометром и газоотводной трубкой, загружают 85 г безводного хлористого алюминия и 225 мл сухого толуола. Смесь, размешивая, нагревают до 45° и вносят в нее 3 ч небольшими порциями 44,5 г (0,3 моль) тонко растертого плавленого фталевого ангидрида. Когда внесут весь ангидрид, массу размешивают при 45° до тех пор, пока почти полностью прекратится выделение хлористого водорода (примерно 2—3 ч).

Выделяют и очищают толуилбензойную кислоту аналогично бензилбензойной кислоте (стр. 120).

Выход 65—67 г (90—93% от теоретического). Т. пл. 144—146°.

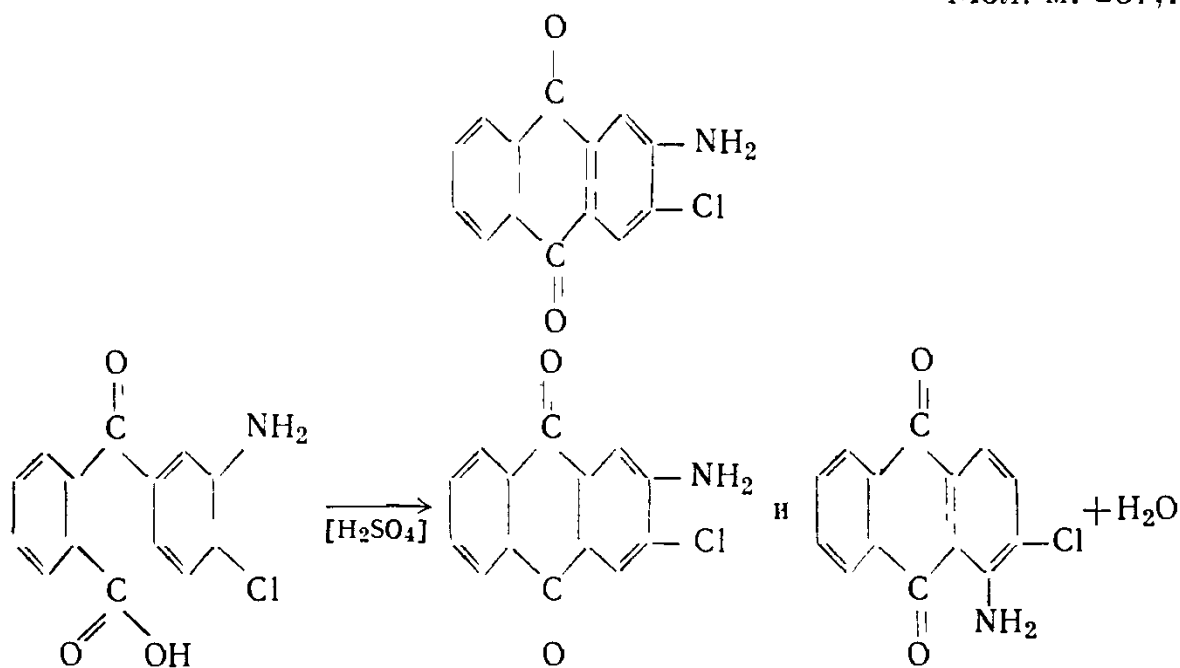
Получение β-метилантрахинона

Толуилбензойную кислоту дегидратируют, нагревая до 130—135° 48 г (0,2 моль) ее с 75 мл моногидрата (см. получение антрахинона, стр. 120).

Выход 36—38 г (81—85% от теоретического). Т. пл. 175—177°.

2-Амино-3-хлорантрахинон

Мол. м. 257,7



В трехгорлую колбу емкостью 250—300 мл, снабженную мешалкой и термометром, загружают 150 мл моногидрата и нагревают его до 140°. Затем сюда 30 мин, хорошо размешивая, небольшими порциями вносят 55 г (0,2 моль) 2-амино-3-хлорбензоилбензойной кислоты. К концу загрузки температуру поднимают до 160° и продолжают размешивать при этой температуре 2 ч. Далее массу охлаждают до 110° и в нее 2 ч при температуре не выше 120° прибавляют по каплям 90 мл воды.

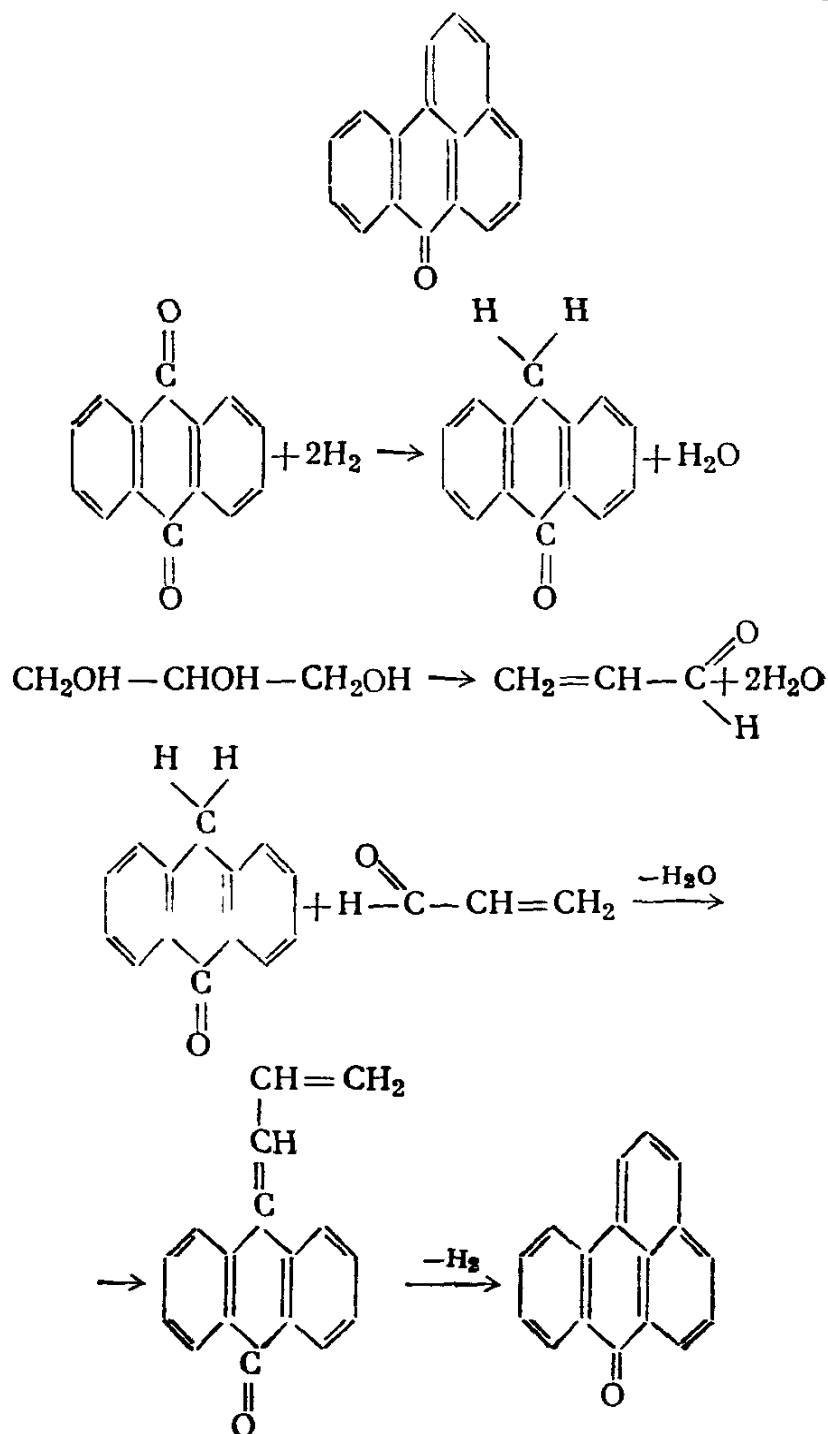
Когда прибавят всю воду, массу охлаждают до 80° и фильтруют через стеклянный фильтр. Осадок 2-амино-3-хлорантрахинона на фильтре промывают 200 мл 75%-ной серной кислоты. Затем осадок снимают с фильтра, помещают в колбу с 2 л воды и кипятят 1 ч. Содержимое колбы фильтруют, осадок промывают водой до исчезновения кислой реакции на конго-бумажку и сушат при 100—110°. Выход 35—37 г (68—70% от теоретического). Т. пл. 306—310°.

Примечания: 1. Из сернокислотного фильтрата, разбавляя его водой, выделяют 1-амино-2-хлорантрахинон.

2. Изменение температурного режима, а также очень быстрое добавление воды в реакцию приводит к осмолению продукта.

Бензантрон

Мол. м. 230,2



Приготовление медноглицеринового комплекса и суспензии цинковой пыли

9,2 г медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 50 мл воды. Раствор фильтруют, к фильтрату, размешивая, добавляют 17,5 мл технического глицерина.

Одновременно готовят суспензию цинковой пыли. Для этого 10 г ее тщательно размешивают в 8 мл глицерина.

Конденсация

В трехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой, термометром и капельной воронкой, загружают 230 мл моногидрата. Включив мешалку, 15 мин небольшими порциями присыпают 20,8 г (0,1 моль) антрахинона. Смесь размешивают при комнатной температуре до полного растворения антрахинона.

Когда растворят антрахинон, колбу нагревают на водяной бане, одновременно 1 ч вносят в нее по каплям полученный ранее медноглицериновый комплекс. Скорость его внесения должна быть такой, чтобы к концу температура не поднялась выше 80°.

Затем реакционную массу нагревают до 100°, быстро вносят суспензию цинковой пыли и продолжают нагревать еще 5 ч при 108—110°.

Конденсацию считают оконченной, если в реакционной массе отсутствует антрахинон. Чтобы это установить, несколько капель реакционной массы обрабатывают 20 мл холодной воды. Осадок быстро отфильтровывают, промывают до нейтральной реакции и растворяют в 5 мл ацетона.

Разбавленный водой ацетоновый раствор восстанавливают при 70° щелочным раствором гидросульфита натрия. Если реакция полностью прошла, цвет куба лимонно-желтый (цвет куба антрахинона красный).

Если конденсация была неполной, добавляют еще 2 г суспензии цинковой пыли и продолжают нагревать.

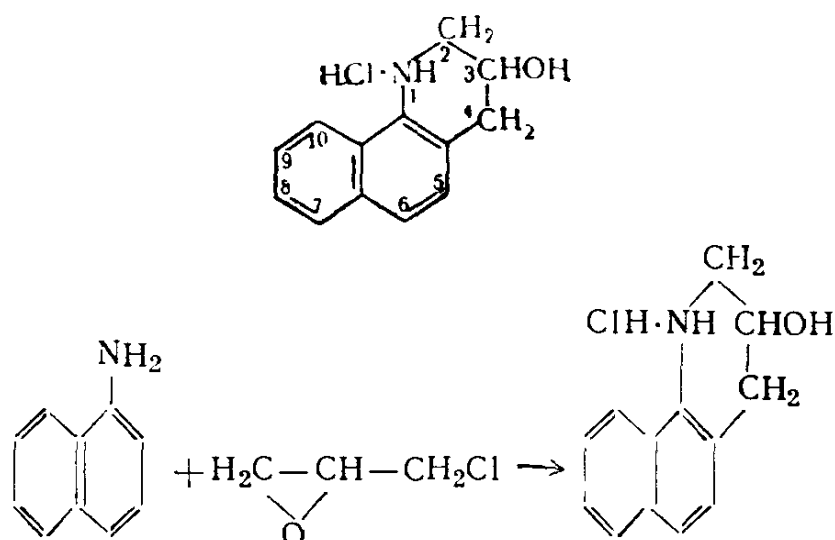
По окончании реакции массу охлаждают до 70—80° и разбавляют 250 мл холодной воды; температура не должна подниматься выше 100°. Размешивают содержимое до полного растворения цинка и охлаждают до комнатной температуры. Выделившийся бензантрон отфильтровывают и промывают холодной водой до $\text{pH} > 5,5$.

Чтобы очистить бензантрон, пасту суспендируют в 150 мл 3%-ного раствора едкого натра и нагревают 1 ч при 95—100°. Затем массу разбавляют 500 мл воды, фильтруют и промывают горячей водой до нейтральной реакции. Сушат продукт в вакууме при 40—50°.

Выход 18—20 г (78—87% от теоретического). Т. пл. 168—169°.

**3-Окситетрагидронафтохинолин (хлоргидрат),
или бензо-[h]-тетрагидро-3-оксихинолинхлоргидрат ***

Мол. м. 235,5

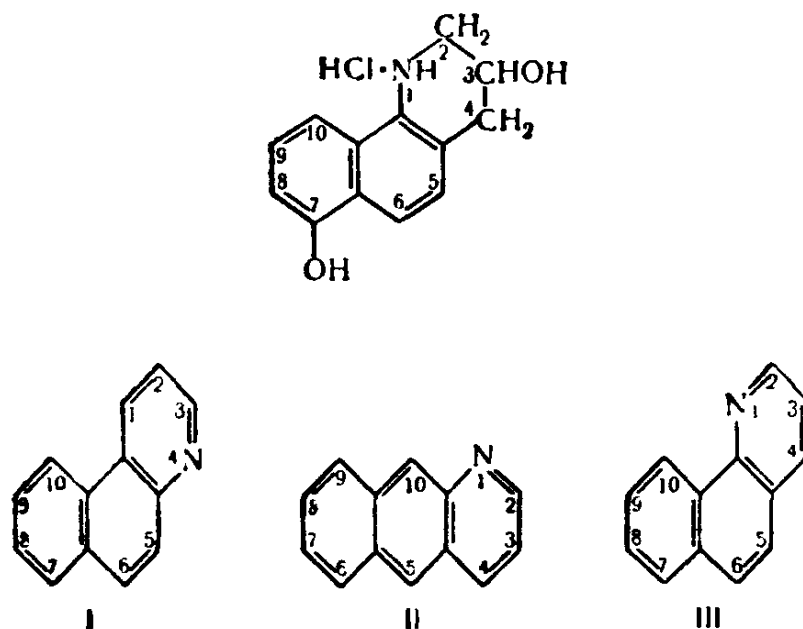


В круглодонной колбе емкостью 150 мл с обратным холодильником 15 ч кипятят раствор 28,6 г (0,2 моль) α-нафтиламина в 25 мл сухого хлорбензола с 21,1 г (0,24 моль) эпихлоргидрина. Выпавший еще горячий солянокислый бензо-[h]-тетрагидро-3-оксихинолин отфильтровывают и промывают горячим же (70°) хлорбензолом до получения почти бесцветного фильтрата. Осадок сушат при 50—60°.

Выход 18—20 г (39—42% от теоретического). Т. пл. 228—230°.

**3,7-Диокситетрагидронафтохинолин (хлоргидрат),
или бензо-[h]-тетрагидро-3,7-диоксихинолинхлоргидрат**

Мол. м. 251,5



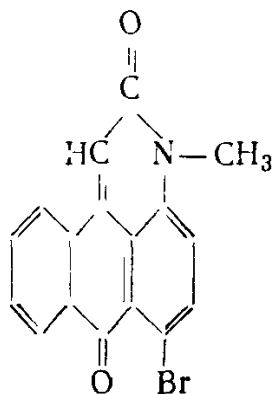
Соединения I, II, III называют соответственно бензо-[f]-хинолин, бензо-[g]-хинолин, бензо-[h]-хинолин.

3,7-Диокситетрагидронафтохинолин получают аналогично 3-окситетрагидронафтохинолину (стр. 126). В качестве исходного продукта применяют 1,5-аминонафтол.

40%-ный выход получается при 10—12-часовом кипячении 1 моль технического 1,5-аминонафтола с 1,5 моль эпихлоргидрина в среде амилового спирта (36 мл).

4-Бром-N-метил-1,9-антрапиридон

Мол. м. 340,1



В трехгорлую колбу емкостью 200 мл, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, загружают 40 мл ледяной уксусной кислоты и 40 мл (44 г, или 0,42 моль) уксусного ангидрида. Смесь нагревают до 60° и в нее, размешивая, вносят 63 г (0,2 моль) N-метил-1-амино-4-бромантрахинона и 0,5 мл концентрированной серной кислоты. Опять нагревают до 100° и размешивают при этой температуре 2 ч. Все переходит в раствор. Затем добавляют 2 г безводного уксуснокислого натрия. Снизив температуру до 80°, раствор, размешивая, выливают в 100 мл воды и 125 г льда. Осадок ацетильного производного метиламиноантрахинона отфильтровывают, отсасывая, и промывают теплой водой до почти нейтральной реакции (рН 6,5—7). Т. пл. ацетильного производного 196—198°.

Пасту суспендируют в 2400 мл 3%-ного раствора едкого натра. Размешивая при 100°, нагревают суспензию 6 ч. Осадок кирпично-красного цвета отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции и сушат при 100°.

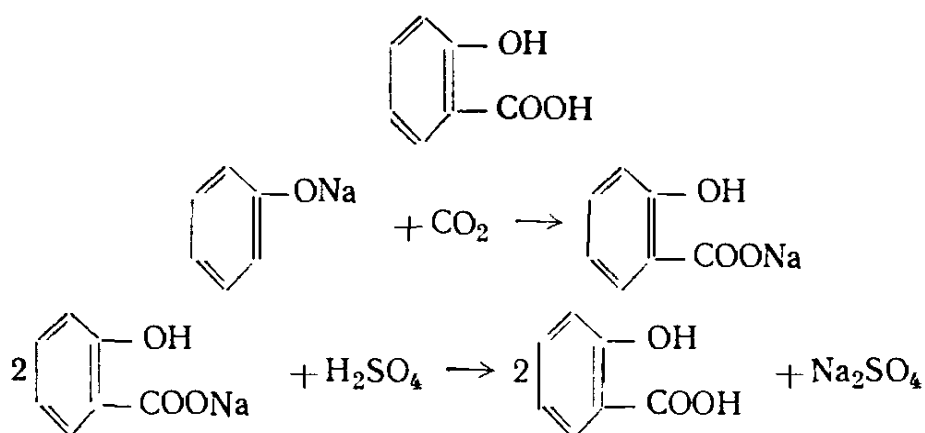
Для очистки технический бромметилантрапиридон при 20—25° растворяют в 8-кратном количестве концентрированной серной кислоты (проба под микроскопом). В раствор, весьма энергично размешивая, при температуре не выше 70° вливают по каплям воду в таком количестве, чтобы конечная концентрация кислоты была 75—80%. Массе дают охладиться до комнатной температуры и фильтруют на стеклянном фильтре № 2 или № 3. Осадок промывают дважды 78%-ной серной кислотой (50—60 мл) и затем водой до нейтральной реакции. Сушат осадок при 100°.

Выход 57—62 г (84—90% от теоретического). Т. пл. 286—287°.

ПЕРЕГРУППИРОВКИ

Салициловая кислота

Мол. м. 138,1



В вертикальный стальной автоклав емкостью 1 л, обогреваемый масляной баней и снабженный доходящей почти до дна якорной мешалкой со скребками, вентилями для пропускания углекислоты, спуска давления и отгонки газообразных продуктов реакции, гильзой для термометра и манометром, загружают 94 г (1 моль) фенола и 100 мл раствора едкого натра, содержащего 40,1 г (1 моль) чистого NaOH. Автоклав герметизируют и раствор упаривают под вакуумом 30—100 мм рт. ст. до прекращения отгонки воды. Затем, открыв его, выгружают сухой фенолят в фарфоровую ступку, быстро растирают и вносят обратно в автоклав.

Автоклав вновь нагревают под вакуумом (20 мм рт. ст.) и сушат фенолят 4—5 ч при 190°. О конце сушки узнают по снижению температуры до комнатной вакуумного шланга, соединяющего автоклав с насосом.

По окончании сушки фенолята автоклав охлаждают до 150—155° и, непрерывно размешивая, впускают в него из баллона углекислоту. В начале карбонизации давление не должно превышать 1 атм; к концу второго часа его поднимают до 5 атм, температуру — до 185—190°. После 12-часового нагревания при указанной температуре и давлении прекращают подачу углекислоты, спускают давление и 1—2 ч под вакуумом отгоняют свободный фенол. Затем вновь впускают углекислоту до 3 атм и нагревают еще 3 ч при 190°.

Когда окончится карбонизация, автоклав охлаждают до комнатной температуры и открывают. Салицилат в автоклаве растворяют в 300 мл воды. Раствор переносят в колбу и приливают туда 40—50%-ную серную кислоту до pH 2—3.

Выделившуюся салициловую кислоту отфильтровывают и промывают холодной водой. Сушат продукт при 50—60°.

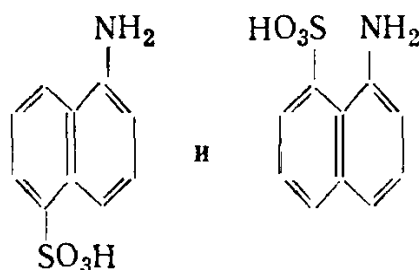
Выход 120—130 г (87—94% от теоретического). Т. пл. 155—157°.

С целью очистки технический продукт перекристаллизовывают из воды.

СИНТЕЗЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ НЕСКОЛЬКИХ МЕТОДОВ

1,5- и 1,8-Нафтиламинсульфокислоты

Мол. м. 223,2



Сульфирование и нитрование нафталина

В чугунный котелок емкостью 1 л загружают 310 г (170 мл) моногидрата; вносят в него в течение 15—20 мин 128 г (1 моль) тонко измельченного нафталина и 2 г затравки α -нафталинсульфо-кислоты (сульфомассы, полученной нагреванием 0,5 г нафталина с 1,5 г серной кислоты при 50—80°). Смесь нагревают до 55° и размешивают при этой температуре 3—4 ч. Сульфирование считают оконченным, если проба сульфомассы полностью растворяется в воде (допускается слабая опалесценция).

По окончании сульфирования массу охлаждают до 12—14°. При этой температуре к ней 1 ч добавляют 103 г (0,98 моль) 60%-ной азотной кислоты. Нитромассу размешивают еще час без охлаждения. Затем ее выливают в колбу с 750 мл воды и нагревают до 70°. Для удаления окислов азота через нее просасывают воздух. Денитрацию удобно вести в колбе с пробкой, имеющей два отверстия: через одно вставляется стеклянная трубка, доходящая почти до дна колбы, через второе — короткая трубка, не доходящая до поверхности жидкости и соединяющая колбу с водоструйным насосом. Процесс денитрации заканчивается примерно через 1 ч.

Далее раствор обрабатывают 25 г окиси магния или соответствующим количеством углекислого магния, разбавляют 500 мл воды, нагревают до 80—90° и, хорошо размешивая, нейтрализуют порошком мела. Пену при известковании сбивают, добавляя каплю олеиновой кислоты. Осадок гипса отфильтровывают через бельтинг и промывают 1600—1800 мл воды.

Восстановление 1,5- и 1,8-нитронафталинсульфокислот

В чугунный открытый котелок-редуктор емкостью 3 л (см. рис. 9, стр. 43) загружают 500 мл воды и 250 г чугунной стружки. Смесь нагревают до 90° и, размешивая, добавляют к ней 40 мл 40%-ного раствора серной кислоты. Протравив стружку, смесь

доводят до кипения и 3 ч прибавляют к ней из капельной воронки раствор магниевых солей нитросульфокислот, подкисленный 10 мл 40%-ной серной кислоты. Следят за тем, чтобы объем жидкости оставался постоянным — около 0,8 л.

Восстановление считают оконченным, если капля реакционной массы на фильтровальной бумаге дает бесцветный вытек.

По окончании прибавления нитрораствора массу размешивают еще час, добавляют к ней 15—20 г магнезита, отфильтровывают шлам (окислы железа) и промывают горячей водой.

Выделение 1,8-нафтиламинсульфокислоты

Фильтрат нагревают до 95°, хорошо размешивая, прибавляют к нему по каплям 20%-ную серную кислоту до pH 4,6—3,9. Выпадает осадок чистая 1,8-нафтиламинсульфокислота. Раствор охлаждают до 40°, фильтруют, промывают горячей водой (70—80°) и сушат на воздухе.

Выход 105—120 г продукта, содержащего 95—98%, или 100—110 г, чистой 1,8-нафтиламинсульфокислоты (45—48% от теоретического).

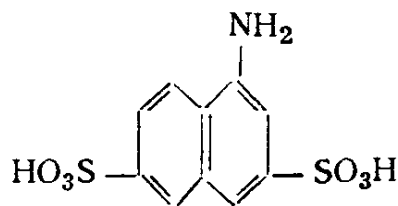
Выделение 1,5-нафтиламинсульфокислоты

Маточник после отделения 1,8-изомера нагревают до 70°, подкисляют 20%-ной серной кислотой до pH 3,4—2,8. Дают остыть до комнатной температуры. Осадок технического продукта отфильтровывают, промывают небольшим количеством воды и кипятят с 40 г углекислого магния. Магниевую соль отфильтровывают и растворяют в кипящей воде. Раствор в горячем состоянии подкисляют 40%-ной серной кислотой (pH 2—3). Осадок 1,5-нафтиламинсульфокислоты отфильтровывают при 70—75°, промывают и сушат на воздухе.

Выход 35—50 г продукта, содержащего около 90%, или 31—40 г, чистой 1,5-нафтиламинсульфокислоты (14—18% от теоретического).

1-Нафтиламин-3,6-дисульфокислота

Мол. м. 303,2



В чугунный котелок емкостью 1 л загружают 350 мл моногидрата. Нагревают жидкость до 125° и, размешивая, вносят в нее 128 г (1 моль) нафталина. Смесь нагревают до 158—160° и выдерживают при этой температуре 8 ч. После этого реакционную массу охлаждают до комнатной температуры, в течение 1 ч приливают к ней

57—62%-ный раствор азотной кислоты из расчета 65 г (1,03 моль) чистой HNO_3 . Температура массы не должна подниматься выше 30° .

После 5-часового размешивания или стояния в течение ночи содержимое котелка выливают в 1 л воды. Раствор нагревают до 80° и денитруют, просасывая через него воздух (стр. 129). Добавляют 50 г сернокислого натрия и при $70\text{--}80^\circ$ массу обрабатывают порошком мела до нейтральной реакции. Осадок гипса отфильтровывают и промывают горячей водой. Фильтрат нитродисульфокислоты восстанавливают чугунными стружками в среде электролита (см. получение 1,5- и 1,8-нафтиламинсульфокислоты, стр. 129).

Для выделения нафтиламиндисульфокислот массу после восстановления обрабатывают содой до pH 9,5—10 (проба на бриллиантовую желтую бумажку). Шлам отфильтровывают и промывают водой. Добавляя к фильтрату поваренную соль так, чтобы получился 25%-ный ее раствор, выделяют из фильтрата двунатриевую соль 1-нафтиламин-3,7-дисульфокислоты. Осадок при 40° отфильтровывают, промывают насыщенным раствором поваренной соли. Из фильтрата, добавляя к нему соляную кислоту до pH 2—3, выделяют 1-нафтиламин-3,6-дисульфокислоту.

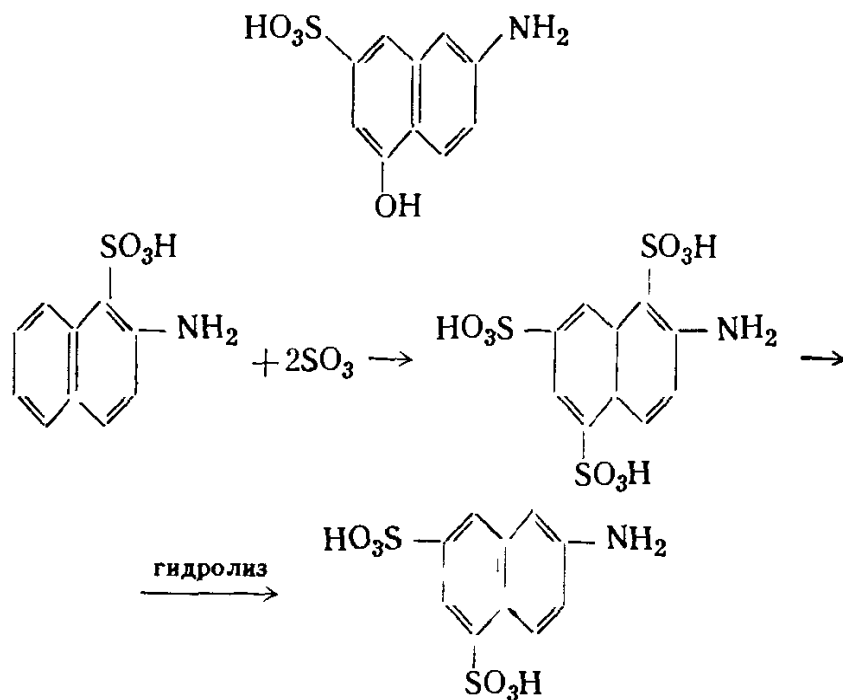
Выход: 150—180 г 1,3,6-изомера в виде 65—75%-ной однонатриевой соли, 90—110 г 1,3,7-изомера в виде 70—75%-ной двунатриевой соли.

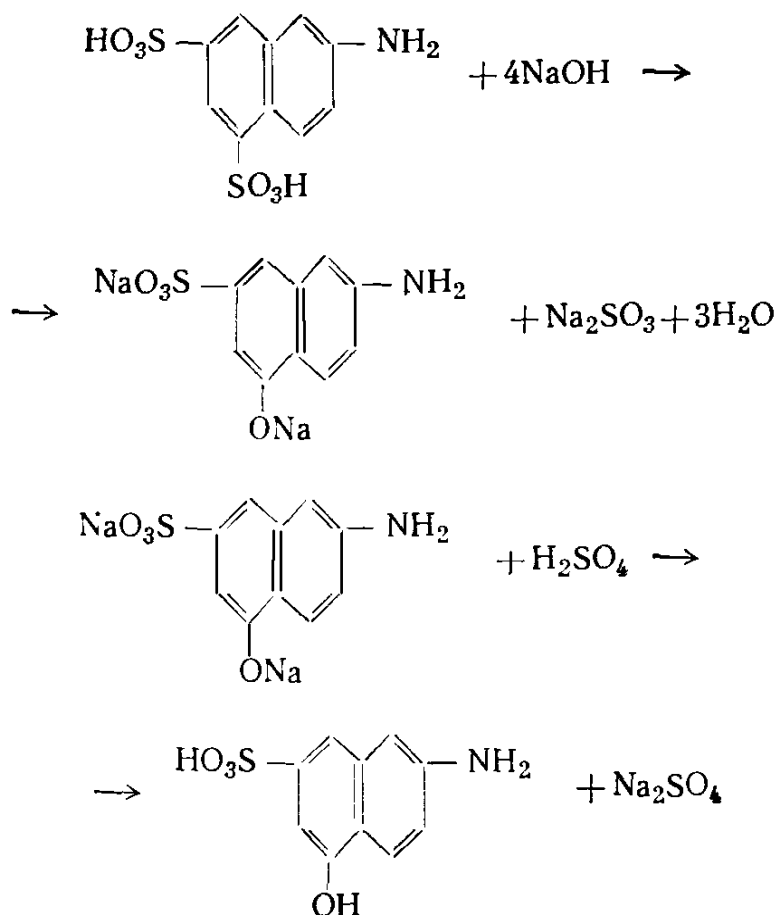
Для очистки 1,3,6-изомера технический продукт переосаждают из горячего щелочного раствора (KOH) кислотой. Получают продукт с содержанием 85—92% 1-нафтиламин-3,6-дисульфокислоты.

Выход чистого продукта 30—40% от теоретического.

2,5-Аминонафтол-7-сульфокислота (И-кислота)

Мол. м. 239,2





В чугу́нный котелок емкостью 1 л загружают 1200 г 20%-ного олеума. Включив мешалку, 1 ч небольшими порциями прибавляют к нему 250 г 90%-ной (или соответствующее количество другой концентрации) технической аминотобиасс-кислоты (223 г, или 1 моль, чистой 2-нафтиламин-1-сульфо́кислоты). Когда введут всю тобиасс-кислоту, нагретую до 40—45°, массу размешивают 4 ч. Температуру повышают до 110° и размешивают еще 7 ч. Конец реакции определяют хроматографически (см. ниже). После сульфирования массу, хорошо размешивая, выливают в колбу с 2 л воды. Раствор кипятят в колбе с обратным холодильником 4 ч. Гидролиз считают оконченным, если фильтрат охлажденной до 0° пробы после 30-минутного кипячения и охлаждения снова до 0° не дает осадка.

Когда окончат гидролиз, реакционную массу охлаждают сначала водой из-под крана, затем льдом до 0° и оставляют стоять при этой температуре несколько часов. Выпавшую 2-нафтиламин-5,7-дисульфокислоту отфильтровывают и отжимают на винтовом прессе. Перед щелочным плавлением пасту анализируют методом диазотирования, определяя содержание в ней нафтиламиндисульфокислоты. Щелочное плавление ведут в автоклаве 7 ч при 200—205° (14 атм). На 1 моль 2-нафтиламин-5,7-дисульфокислоты берут 440 г едкого натра и 320 мл воды. После этого автоклаву дают остыть до комнатной температуры; спустив давление, его открывают. Массу переносят в стакан в 2 л воды; размешивая, вводят в нее серную кислоту

до кислой реакции на конго-бумажку (рН 2—3) и оставляют стоять на ночь. На другой день выпавшую аминонафтолсульфокислоту отфильтровывают, промывают холодной водой и сушат при 100°.

Выход 190—200 г продукта, содержащего 80—85%, или 150—170 г чистой 2,5-аминонафтол-7-сульфокислоты (62—71% от теоретического).

Примечание После 3- и 5-часового размешивания сульфомассы при 100° отбирают пробы — оба раза примерно по 10 г. Пробу переносят в круглодонную колбу емкостью 50—70 мл, куда предварительно загружают 10—12 г льда. Смесь 2 ч кипятят в колбе с обратным холодильником. Затем ее охлаждают до 10—15° и отбирают 3,5 г полученной суспензии сульфокислот. Сульфокислоты разбавляют 15 мл дистиллированной воды и обрабатывают содой до щелочной реакции на бриллиантовую желтую бумажку. Полученный раствор подкисляют 1—1,2 мл 50%-ной уксусной кислоты, добавляют к нему 1,5 г уксуснокислого натрия и 1 мл 0,1 н раствора *n*-нитродиазобензола.

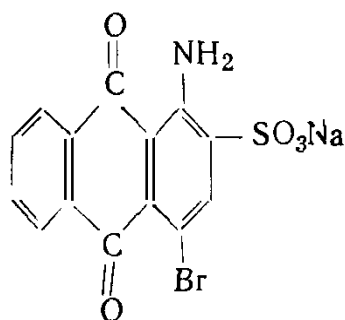
Полученный краситель хроматографируют на бумаге или на окиси алюминия. Растворитель — 10% ный раствор пиридина.

От места нанесения капли красителя цветные окружности на бумаге или полосы на окиси алюминия располагаются следующим образом: 1 круг — розового цвета — *n*-нитроанилин → 2-нафтиламин-5-сульфокислота [4-нитробензол-(1-азо-1')-2'-нафтиламин-5'-сульфокислота], 2 круг — красного цвета — *n*-нитроанилин → 2-нафтиламин-5,7-дисульфокислота [4-нитробензол-(1-азо-1')-2'-нафтиламин-5',7'-дисульфокислота].

Сульфирование считают оконченным, если в последней пробе отсутствует 4-нитробензол-(1-азо-1')-2'-нафтиламин-5'-сульфокислота. Допускается лишь незначительное окрашивание.

1,4-Аминобромантрахинон-2-сульфокислота (натриевая соль) — «бромаминовая кислота»

Мол. м. 404



Сульфирование α-аминоантрахинона

В чугунный котелок емкостью 0,5 л загружают 300 г 20%-ного олеума и 37,5 г сульфата натрия. Включив мешалку, в олеум небольшими порциями в течение часа вносят 111,5 г (0,5 моль) α-аминоантрахинона. Температура не должна подниматься выше 60°. По окончании загрузки массу медленно нагревают до 115° и размешивают при этой температуре до тех пор, пока проба реакционной

массы, растворенная в горячей воде, не перестанет давать мути при охлаждении.

Для выделения сульфокислоты аминокантрахинона массу выливают в 1 л 12%-ного раствора поваренной соли и размешивают 30 мин. Осадок отфильтровывают, промывают небольшим количеством насыщенного раствора поваренной соли и тщательно отжимают на фильтре. Если необходимо, осадок сушат при 60—70°.

Бромирование

В трехгорлую колбу емкостью 700—800 мл, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, загружают 360 мл воды $\frac{1}{5}$ часть полученной аминокантрахиносulfокислоты и 0,8 г активного угля. Смесь в течение 1 ч нагревают до 95°, фильтруют при этой температуре и промывают 60—70 мл горячей воды. Фильтрат и промывные воды переносят в трехгорлую колбу емкостью 1500 мл, снабженную мешалкой, термометром, капельной воронкой, и охлаждают до 0°, добавляя примерно 200—250 г льда.

В охлажденный раствор вносят 60 г хлористого натрия и размешивают 1 ч. Добавляют еще 100 г льда и 3 ч по каплям вносят 10 г (около 3,6 мл) брома. Одновременно небольшими порциями прибавляют 120 мл 15%-ной соляной кислоты. После прибавления всего количества брома и соляной кислоты массу при 0—3° размешивают в течение 30 мин и далее при той же температуре 3 ч приливают 45 мл раствора гипохлорита натрия, содержащего 80 г/л активного хлора (получение гипохлорита см. стр. 39).

Бромирование считают окончанным, если проба, предварительно обработанная 5%-ным раствором хлористого натрия, дает бесцветный или слабо окрашенный в желтый цвет вытек. Красная окраска указывает на наличие непрореагировавшей аминокантрахиносulfокислоты. Если реакция не закончена, то дополнительно вносят сначала 2—3 капли брома и после нескольких минут размешивания 1—2 мл раствора гипохлорита натрия.

По окончании реакции избыток брома удаляют, добавляя 10—15 мл 35—40%-ного раствора бисульфита натрия; массу 40—50 мин нагревают при 70°. После охлаждения осадок отфильтровывают при комнатной температуре и промывают 120 мл 6%-ного раствора хлористого натрия. Сушат продукт при 90—95°.

Выход — 35—40 г продукта, содержащего 80—90%, или 30—35 г, чистой 1,4-аминобромкантрахинон-2-сульфокислоты (74—86% от теоретического).

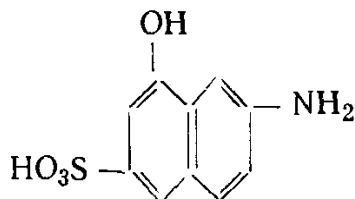
Чтобы очистить бромкантрахинон-2-сульфокислоту, полученный технический продукт при 90° перекристаллизовывают из 800 мл воды. В случае кислой реакции перед горячим фильтрованием раствор нейтрализуют. Фильтрат вновь нагревают до 90° и к нему, хорошо размешивая, прибавляют 95 г поваренной соли. Выпавшую после охла-

ждения до 50° натриевую соль броминовой кислоты отфильтровывают и хорошо отжимают. Сушат продукт при 90—95°.

Выход броминовой кислоты 20—30 г; содержание аминобромантрахинонсульфокислоты в ней — до 95—96%.

2,8-Аминонафтол-6-сульфокислота (γ-кислота)

Мол. м. 239,2



В 150 мл 24—25%-ного водного раствора аммиака вносят 230 г 82,5%-ной, или соответствующее количество другой концентрации, технической Г-соли (190 г, или 0,5 моль, двукальевой соли 2-нафтол-6,8-дисульфокислоты). Смесь насыщают сернистым газом; ее масса при этом увеличивается на 5,5—6 г. Затем смесь переносят в автоклав емкостью 0,5 л, герметизируют его и нагревают 18—20 ч при 185° (давление 22—23 атм). Прервать процесс можно в любое время, но общая продолжительность нагревания должна быть соблюдена.

Дав остыть до комнатной температуры, автоклав открывают и отбирают пробу. Вновь его герметизируют и продолжают нагревать еще 2—3 ч.

В пробе определяют наличие непрореагировавшей Г-соли. Для этого к 2 г (примерно) реакционной массы прибавляют 10 мл воды, 2—3 мл концентрированной соляной кислоты и 10 мл 0,1 н. раствора *n*-диазотолуола (приготовление см. стр. 298). Разделяют красители нисходящей хроматографией на бумаге или электрофорезом с 2—3%-ным раствором аммиака. На хроматограмме четко видны зоны, соответствующие 4-метилбензол-(1-азо-1')-2'-нафтил-амин-6'-сульфокислоте (наиболее близкая к центру зона), 4-метилбензол-(1-азо-1')-2'-нафтол-3',6'-дисульфокислоте и наиболее удаленная желто-оранжевая зона — 4-метилбензол-(1-азо-1')-2'-нафтол-6',8'-дисульфокислоте. К концу реакции последняя зона исчезает.

Длительность хроматографирования — около 30 мин. Если Г-соли нет или очень мало, процесс прекращают.

По окончании аминирования автоклав охлаждают до комнатной температуры и, открыв его, переносят реакционную массу в фарфоровую чашку, добавляют 50 мл 40%-ного раствора едкого натра. Смесь нагревают на водяной бане до полного удаления аммиака. Для обмена сульфогруппы на оксигруппу плавят 50 г едкого натра с 19 мл воды в чугунном или медном котелке для щелочного плавления. В расплавленную щелочь вносят упаренный раствор

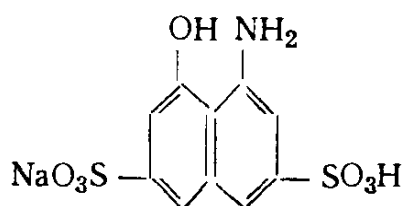
амино-Г-соли и нагревают, постепенно поднимая температуру до 220°. При этой температуре плав размешивают вручную 4—6 ч.

По окончании процесса в охлажденный до комнатной температуры плав наливают 200 мл воды. Массу переливают в колбу и вносят в нее 50%-ную серную кислоту до кислой реакции на конго-бумажку (рН 2—3). Раствор нагревают при 70—75° до полного удаления SO₂. Выпавшую гамма-кислоту отфильтровывают, промывают теплой водой и сушат.

Выход 90—110 г продукта, содержащего 85—90%, или 90—95 г, чистой 2,8-аминонафтол-6-сульфокислоты (75—80% от теоретического).

1,8-Аминонафтол-3,6-дисульфокислота (Аш-кислота)

Мол. м. 341,2



Сульфирование и нитрование

В чугунный котелок емкостью 0,5 л загружают 128 г (1 моль) нафталина. Нагревая котелок, расплавляют нафталин и, хорошо размешивая при 85—90°, к нему небольшими порциями приливают 80 мл моногидрата. Когда введут всю кислоту, массу нагревают до 165° и размешивают при этой температуре 1 ч. Затем ее охлаждают до 85°, добавляют к ней еще 30 мл моногидрата и охлаждают до 50°. К охлажденной и хорошо размешанной реакционной массе приливают сперва небольшими порциями, а под конец быстро 450 г 60%-ного олеума. Смесь нагревают до 165° и размешивают при этой температуре 6 ч.

Полученную 1,3,6-трисульфокислоту нитруют, не выделяя. Для этого массу в том же котелке охлаждают смесью льда с солью до 5—10° и, весьма хорошо размешивая, медленно вводят в нее из капельной воронки 103 г 60%-ной азотной кислоты. Температура не должна подниматься выше 35—40°. После 3-часового размешивания массу оставляют стоять на ночь. На следующий день ее выливают в колбу с 800 мл воды. Раствор нагревают до 40—60°, денитруют, барботируя через раствор воздух (стр. 129).

К раствору добавляют 225 г глауберовой соли. Хорошо размешивая при 60—70°, серную кислоту нейтрализуют порошком мела. Под конец наблюдается сильное вспенивание. Гипс отфильтровывают и промывают горячей водой. Общий объем фильтрата и промывных вод — около 3 л.

Восстановление

В открытый котелок для восстановления емкостью 3 л загружают 150 г чугуновых стружек, 250 мл воды и 15 мл уксусной кислоты. Протравляют стружку при кипении 10 мин. Далее в котелок небольшими порциями 2—3 ч вливают слегка подкисленный соляной кислотой раствор нитротрисульфокислоты нафталина. После этого массу кипятят еще 1 ч, следя за тем, чтобы объем массы оставался постоянным — около 0,7—0,8 л. Конец восстановления определяют, как указано для получения 1,5- и 1,8-нафтиламинсульфокислот.

Восстановленную массу разбавляют водой до 1—1,2 л. Раствор обрабатывают содой до pH 9—9,5 (покраснение бриллиантовой желтой бумажки). Железный шлам отфильтровывают и промывают водой. Фильтрат упаривают до 1 л.

Для выделения 1-нафтиламин-3,6,8-трисульфокислоты (Т-кислоты) фильтрат переносят в фарфоровый стакан, нагревают его до 70—76° и, добавив к нему 100 г поваренной соли, медленно приливают, размешивая, 35—40%-ную серную кислоту до pH 2—3. Массу охлаждают до комнатной температуры. Т-Кислоту отфильтровывают и промывают слегка подкисленным серной кислотой 20%-ным раствором поваренной соли.

Щелочное плавление

Пасту Т-кислоты растворяют в 120 мл воды, добавляя соду до pH 9—9,5. Нагретый до 95—100° раствор фильтруют. Фильтрат загружают в автоклав емкостью 1 л, добавляют 260 г 50%-ного раствора едкого натра и воду до объема смеси 750 мл. Автоклав герметизируют, нагревают до 180—184° (давление 7 атм) и выдерживают при этой температуре 8 ч.

После плавления автоклаву дают остыть до комнатной температуры и, спустив давление, открывают его. Плав, хорошо размешивая, выливают в 600 мл 20%-ной серной кислоты, следя за тем, чтобы реакция среды все время оставалась кислой; в случае необходимости добавляют кислоту. Температура поднимается до 80—90°. Из-за сильного выделения сернистого газа плав подкисляют в тяге.

После охлаждения Аш-кислоту отфильтровывают, промывают водой и сушат.

В фильтрате от Аш-кислоты качественно (хроматографически) определяют наличие Т-кислоты (см. примечание).

Выход 110—120 г продукта, содержащего 75—85%, или 95—100 г, чистой одонатриевой соли 1,8-аминонафтол-3,6-дисульфокислоты (28—29% от теоретического).

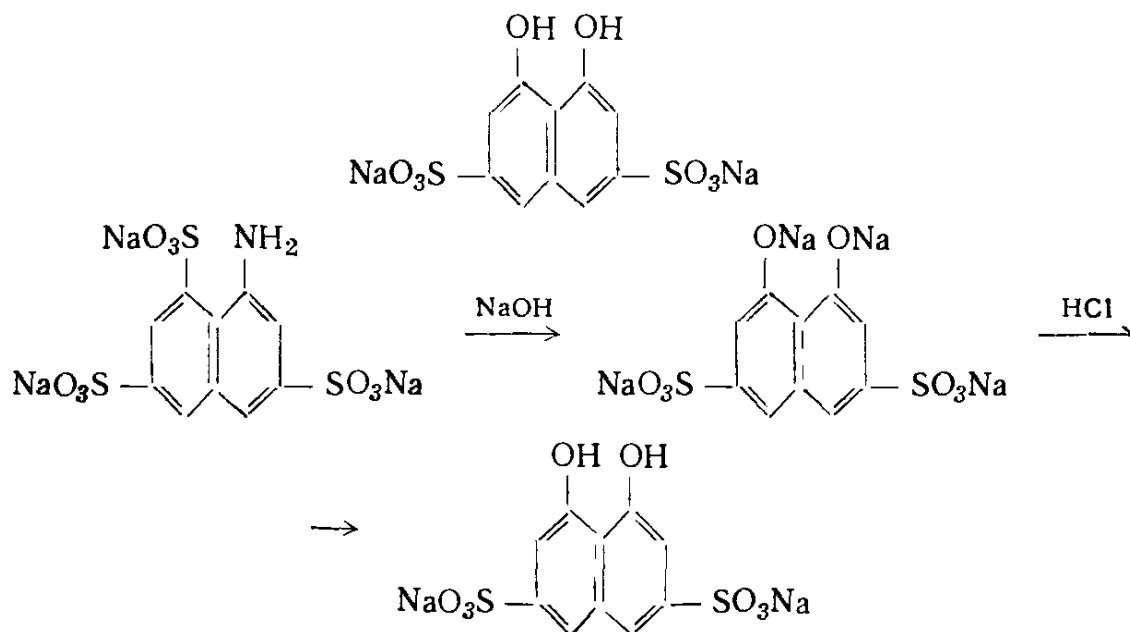
Примечание. 3 мл фильтрата после отделения Аш-кислоты разбавляют 5 мл дистиллированной воды, добавляют к нему 1 мл концентрированной соляной кислоты и при 0—5° диазотируют 0,1 н. раствором нитрита натрия. К диазосоединению приливают 20 мл щелочного раствора

β -нафтола, полученного смешением 10 мл 10%-ного раствора соды и 10 мл 0,1 н. щелочного раствора β -нафтола. Хроматографирование ведут на бумаге. Растворитель — 5%-ный раствор соды.

От места нанесения капли краситель из Аш-кислоты и β -нафтола дает грязно-фиолетовое окрашивание и незначительно отходит от первоначального положения капли. Краситель Т-кислота $\rightarrow$ β -нафтол — розового цвета, удаляется значительно больше. Кроме того, возможно образование третьего кольца — сине-фиолетового цвета, которое отстоит наиболее далеко от места нанесения капли.

1,8-Диоксинафталин-3,6-дисульфокислота (хромотроповая кислота)

Мол. м. 364,2



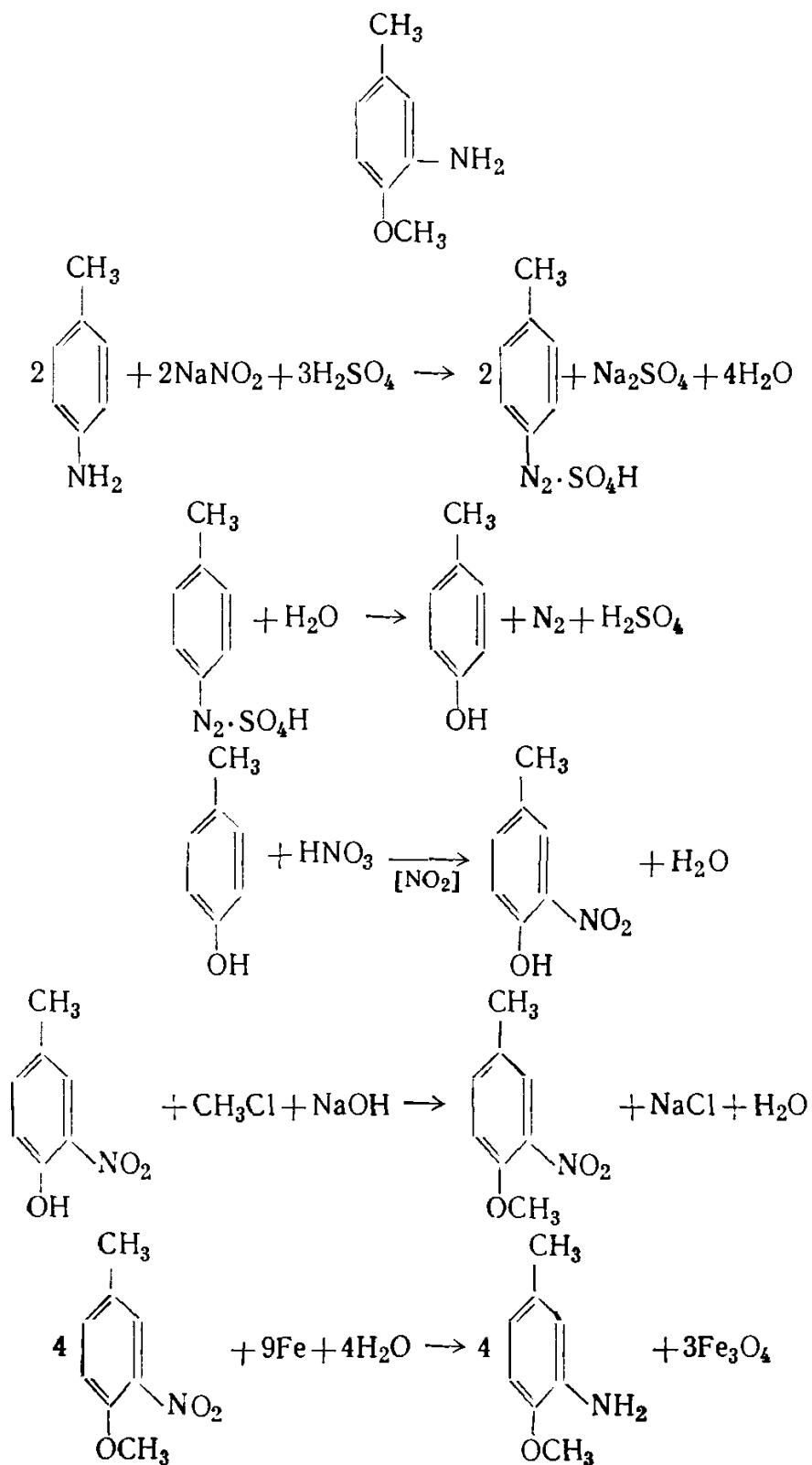
В вертикальный автоклав емкостью 1 л, снабженный мешалкой и аммиачным манометром, загружают трехнатриевую соль 1-нафтил-амин-3,6,8-трисульфокислоты (Т-кислоты), полученную из 128 г нафталина (стр. 136). Туда же приливают воду до объема смеси 500 мл (примерно 150—200 мл воды) и вносят твердый едкий натр до получения 40—50%-ного его раствора. Автоклав герметизируют и нагревают до 225—230° (27—29 атм). После 4-часового нагревания при этой температуре спускают аммиак, образующийся в процессе реакции, и, закрыв спускной вентиль, продолжают нагревать при той же температуре еще 10 ч.

По окончании процесса автоклаву дают остыть до комнатной температуры, открывают его и реакционную массу переносят в стакан. Для выделения хромотроповой кислоты в массу, размешивая, вносят 20%-ную соляную кислоту до кислой реакции на конго-бумажку и слегка подогревают для удаления сернистого ангидрида. После охлаждения осадок отфильтровывают, промывают его на фильтре насыщенным раствором поваренной соли, тщательно отжимают и сушат при 50—70°.

Выход 120—140 г продукта, содержащего 80—85%, или 100—110 г, чистой 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислоты (27—30% от теоретического).

1-Метил-3-амино-4-метоксибензол
(крезидин)

Мол. м. 137,1



Получение нитрокрезола

В фарфоровый стакан для диазотирования емкостью 1 л, снабженный мешалкой, термометром и капельной воронкой, загружают 53,5 г (0,5 моль) *n*-толуидина и 420 мл 32%-ной серной кислоты. Смесь, нагревая, размешивают до полного растворения толуидина. Раствор быстро охлаждают до 3—5°, прибавляют к нему 700 г толченого льда и диазотируют 35 г (0,5 моль) нитрита натрия в виде 30—40%-ного раствора его. Температура не должна подниматься выше 8—10°.

По окончании диазотирования реакцию массу переливают в трехгорлую колбу емкостью 1—1,2 л, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником. К диазораствору приливают 60 г 60%-ной азотной кислоты (0,54 моль HNO_3). Смесь при комнатной температуре размешивают 20—30 мин и оставляют на ночь. На следующий день нагревают ее до 60—65° и размешивают при этой температуре 4 ч. К концу четвертого часа температуру поднимают до 85° и размешивают еще 1 ч. Затем массу охлаждают до комнатной температуры. Выделившийся нитрокрезол отделяют и очищают перегонкой с паром.

Выход 50—55 г (65—72% от теоретического). Т. заст. 31°.

Метилирование нитрокрезола

В вертикальный автоклав емкостью 0,5 л, снабженный мешалкой, гильзой для термометра, вентилем и манометром, загружают раствор 13 г едкого натра в 165 мл метилового спирта, 51,5 г (0,33 моль) нитрокрезола и 7,5 г соды. Автоклав герметизируют, охлаждают до 3—8° и через впускной вентиль нагнетают в него из баллона хлористый метил так, чтобы давление в автоклаве стало 4—6 атм. Закрыв вентиль, автоклав нагревают до 130° (до 25 атм) и выдерживают при этой температуре 4 ч.

Давление снижается с 20—25 атм до 8—10 атм к концу реакции.

По окончании выдержки автоклав охлаждают до комнатной температуры и, спустив давление, открывают его. Массу переносят в круглодонную колбу; метиловый спирт отгоняют под небольшим вакуумом (см. рис. 6). Когда отгонят основное количество спирта, горячий остаток фильтруют. Выделившийся маслообразный продукт отделяют в делительной воронке и два раза промывают теплой водой (30—40°). Охлажденное льдом масло застывает при температуре около 7,5°.

Восстановление нитрокрезолметилового эфира

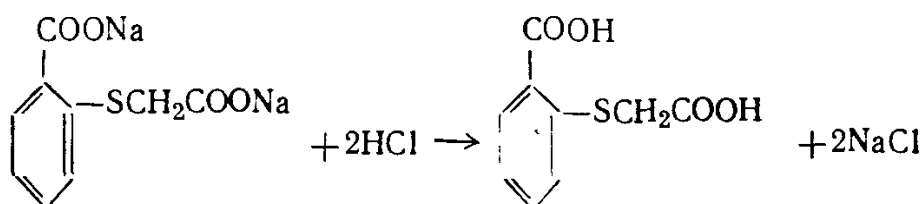
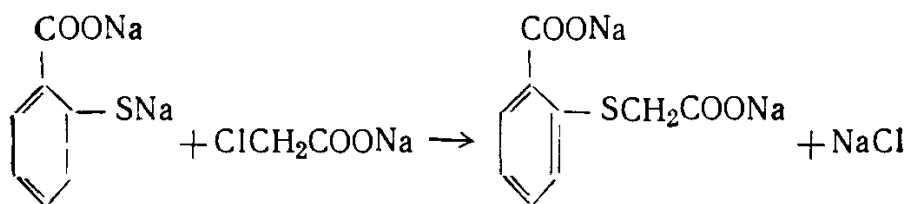
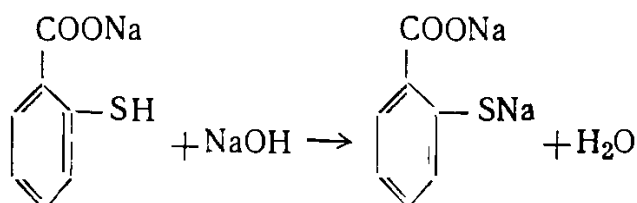
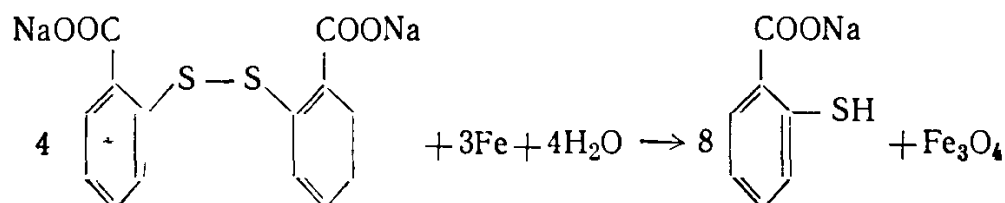
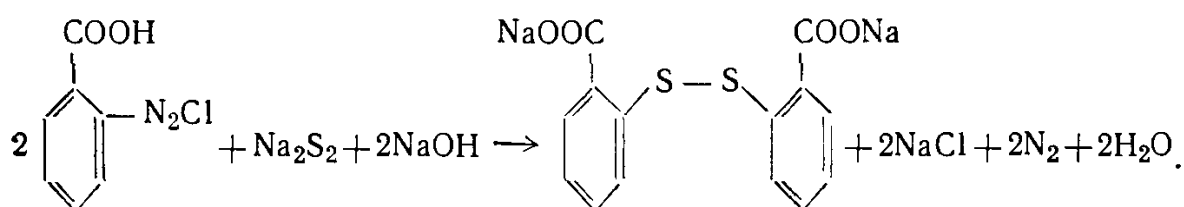
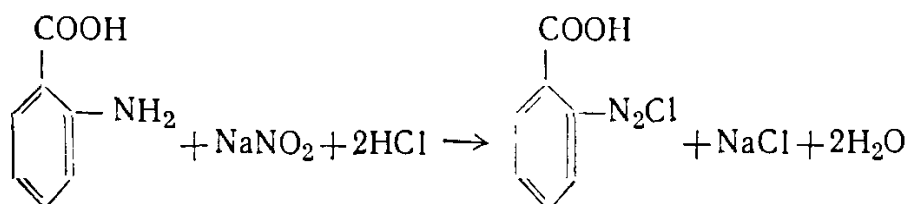
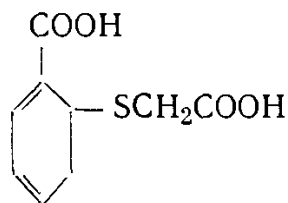
Нитрокрезолметиловый эфир восстанавливают чугунными стружками в среде электролита, подобно восстановлению нитробензола в анилин (стр. 47). Процесс считают оконченным, если проба капли, стекающая с обратного холодильника, полностью растворяется в разбавленной соляной кислоте.

Восстановленную массу подщелачивают содой до pH 9—9,5 (проба на бриллиантовую желтую бумажку) и перегоняют под вакуумом. При 40—60° и остаточном давлении 20 мм перегоняется крезидин с водой, основная же масса его перегоняется при 120—135° (20—25 мм рт. ст.).

Выход 38—41 г (85—90% от теоретического на нитрокрезол). Т. пл. 48—50°.

Фенилтиогликоль-о-карбоновая кислота

Мол. м. 212,1



В толстостенный стакан для диазотирования емкостью 1 л, снабженный мешалкой, термометром и капельной воронкой (рис. 25, стр. 150), загружают 68,5 г (0,5 моль) антраниловой кислоты и 400 мл 30%-ной соляной кислоты. Раствор, внеся в него около 100 г льда, охлаждают до 0° и, размешивая, прибавляют к нему по каплям 34,5 г нитрита натрия в виде 30%-ного раствора. Температура не должна подниматься выше 5°; в случае надобности добавляют лед или охлаждают стакан смесью льда с солью. Конец диазотирования определяют пробой на наличие кислоты и нитрита натрия (см. диазотирование, стр. 149).

Одновременно с проведением процесса диазотирования готовят раствор дисульфида натрия, растворяя 11,1 г серы при нагревании до 75—85°C в растворе 85 г кристаллического сернистого натрия $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл воды. Раствор переливают в толстостенный стакан на 2 л, снабженный мешалкой и термометром; к нему добавляют 30 мл 40%-ного раствора едкого натра. Снаружи охлаждают раствор до 0°, прибавляют к нему 500 г льда, и, хорошо размешивая 10 мин, спускают о-диазобензойную кислоту. После 2-часового размешивания в реакционную массу вводят концентрированную соляную кислоту до кислой реакции (pH 2—3). Выпавший осадок тио- и дитиосалициловой кислот отфильтровывают и промывают водой до отрицательной реакции на минеральную кислоту (по конго-бумажке). Осадок снимают с фильтра, переносят в трехгорлую колбу с мешалкой и обратным холодильником, размешивают с 500 мл воды и прибавляют к нему соду. Реакция должна оставаться слабокислой (pH 4,5—5). Далее раствор нагревают до кипения, прибавляют к нему 100 г чугуновой стружки и кипятят 2 ч.

Для определения конца восстановления пробу реакционной массы обрабатывают содой до pH > 9 (покраснение бриллиантовой желтой бумажки); шлам отфильтровывают и из фильтрата соляной кислотой выделяют тиосалициловую кислоту. Осадок отфильтровывают и растворяют в спирте при комнатной температуре. Если осадок не полностью растворяется в спирте, то восстановление продолжают: дитиосалициловая кислота плохо растворяется в спирте, тиосалициловая — хорошо. Процесс обычно длится около 2 ч.

По окончании восстановления реакционную массу подщелачивают 100—110 мл 40%-ного раствора едкого натра до щелочной реакции на тиазоловую бумажку и нагревают до 95°. Затем, хорошо размешивая, приливают к массе раствор натриевой соли монохлоруксусной кислоты, полученной растворением 52 г монохлоруксусной кислоты в 150 мл воды и нейтрализованной 29 г соды. Реакция среды должна оставаться щелочной (pH > 9).

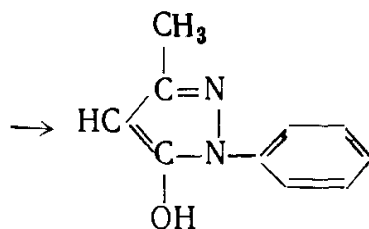
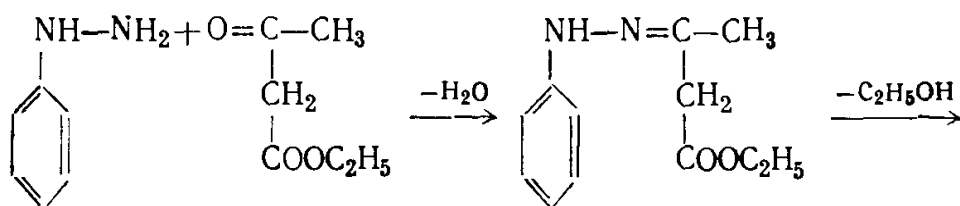
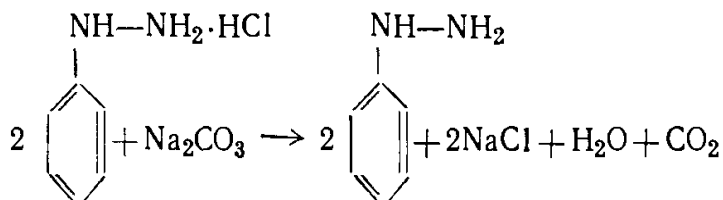
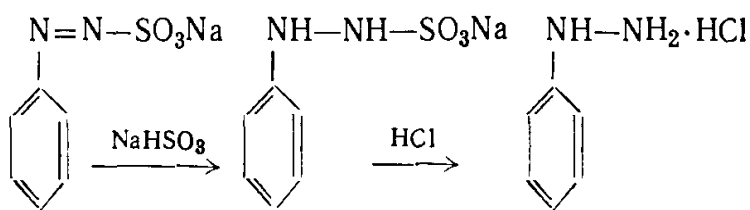
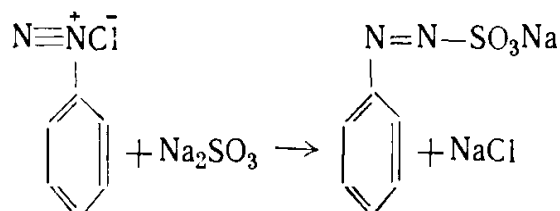
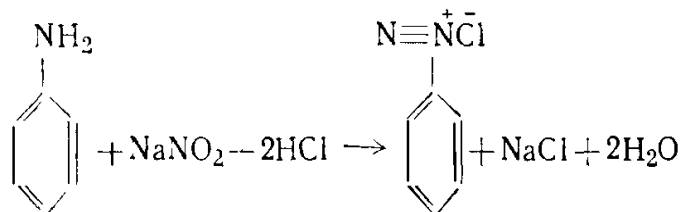
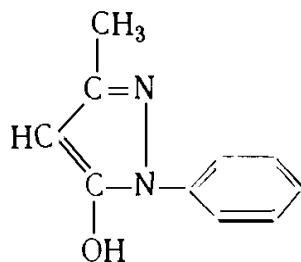
После получасового нагревания при 90° массу охлаждают до комнатной температуры. Железный шлам отфильтровывают и промывают разбавленным раствором едкого натра. Фильтрат охлаждают до 5—6°. Размешивая, приливают к нему концентрированную соляную кислоту до pH 2—3. Выделившийся осадок фенилтиогли-

коль-*o*-карбоновой кислоты отфильтровывают, хорошо отмывают водой от HCl и сушат при 80°.

Выход 80—85 г (72—77% от теоретического).

1-Фенил-3-метил-5-пиразолон

Мо.т. м. 174,1



В фарфоровый или толстостенный стеклянный стакан для диазотирования емкостью 300—400 мл, снабженный мешалкой и термометром, загружают 46,5 (0,5 моль) анилина и 115 мл 30%-ной соляной кислоты. Раствор смесью льда с солью охлаждают до 0° и, размешивая, диазотируют анилин, медленно добавляя раствор 35 г (0,5 моль) нитрита натрия в 70 мл воды. Температура не должна подниматься выше 2—3°, среда все время должна оставаться кислой. В конце диазотирования проба на иодкрахмальную бумажку должна показывать небольшой избыток нитрита.

Раствор диазобензола переливают в трехгорлую колбу емкостью 1 л, снабженную мешалкой и термометром. Охлаждая и хорошо размешивая, быстро вливают в диазораствор, охлажденный до 5—10°, раствор 27 г соды в 350 мл 40%-ного раствора бисульфита натрия. Температура не должна подниматься выше 20°. Если реакция полученной смеси кислая, то добавляют соду до pH 9—9,5. После этого 1 ч размешивают при низкой температуре, затем в течение 1 ч, не меньше, поднимают температуру до 80° и размешивают примерно 5 ч до полного восстановления диазосоединения. Процесс считают оконченным, если проба реакционной массы при кипячении не образует маслянистых капель.

По окончании реакции в массу вливают 120 мл 30%-ной соляной кислоты (pH 2—3) и охлаждают до комнатной температуры. Выкристаллизовавшийся солянокислый фенилгидразин отфильтровывают. Пасту суспендируют в 250 мл воды, тщательно размешивают, подщелачивают насыщенным раствором соды до pH 9—9,5 и добавляют к ней еще 100 мл 10%-ного раствора соды (объем около 700 мл). Температуру в колбе поднимают до 40° и продолжают нагревать до полного растворения фенилгидразина. После этого содержимое колбы охлаждают до 15—20° и приливают к нему 65 г свежеперегнанного ацетоуксусного эфира. Последний вводят с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 25°. Как только прильют эфир, реакционную массу размешивают 30 мин и затем нагревают ее при 95° 3 ч, включив обратный холодильник.

Чтобы установить конец реакции, от массы отбирают пробу в объеме 0,5 мл, помещают ее в пробирку, приливают туда 3 мл воды, 1 мл аммиачного раствора окиси серебра и сильно встряхивают в продолжение 1 мин. Появление черного осадка металлического серебра показывает, что реакция еще не закончена. Вместо этого можно наносить каплю испытуемого раствора на фильтровальную бумагу рядом с каплей аммиачного раствора окиси серебра; отсутствие черной полосы в месте соприкосновения вытеков указывает на конец реакции.

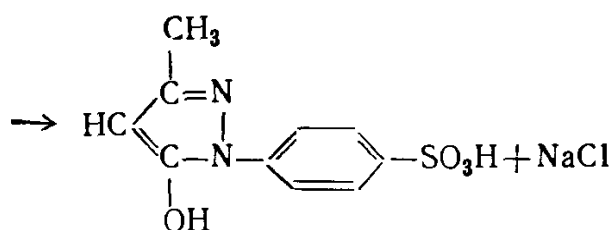
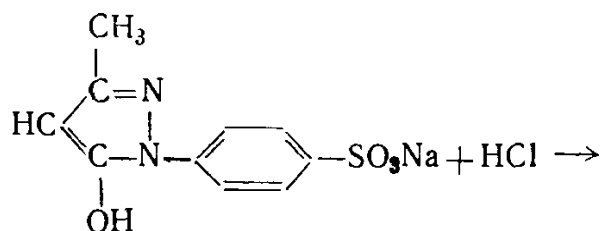
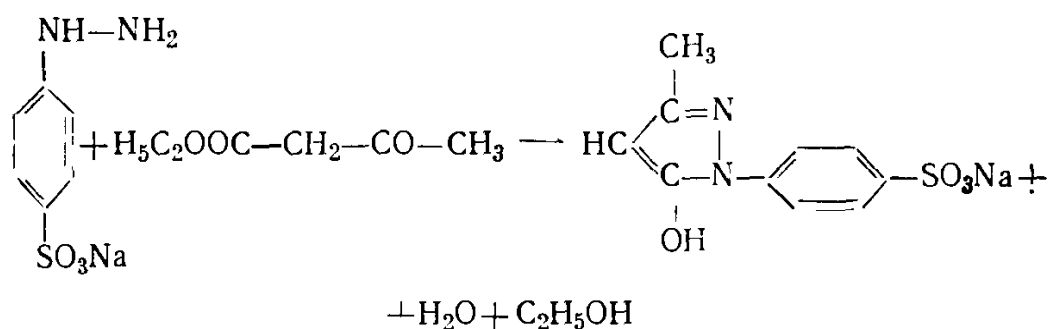
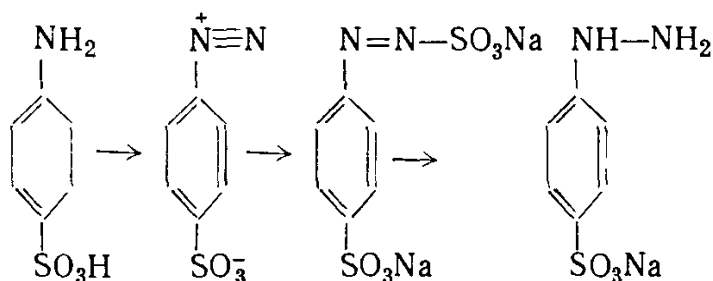
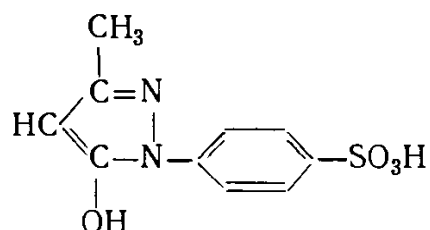
По окончании реакции массу разбавляют равным объемом воды, перемешивают, охлаждают до 15° и при этой температуре фильтруют. Фильтрат охлаждают до 0—(—2°), медленно, хорошо размешивая, приливают к нему соляную кислоту до pH 5—4 (кислая

реакция на лакмус или побурение конго-бумажки). Температура не должна подниматься выше 0°. После этого реакционную массу размешивают 20 мин, фильтруют, отжимают, промывают 200—300 мл воды и сушат на воздухе.

Выход 67—70 г (78—80% от теоретического). Т. пл. 124—125°.

1-(*p*-Сульфофенил)-3-метил-5-пиразолон

Мол. м. 254,2



В фарфоровый стакан емкостью 700—800 мл, снабженный мешалкой и термометром, загружают 86,5 г (0,5 моль) сульфаниловой кислоты. Нагревая, растворяют ее в 400 мл горячей воды, в которую добавлено 27 г соды. Раствор фильтруют, фильтрат, размешивая, охлаждают до 0°. К охлажденному раствору приливают 40 мл концентрированной серной кислоты, вновь охлаждают его до 0—5° и диазотируют 30—40%-ным раствором нитрита натрия. Температура не должна подниматься выше 10°. Реакция среды должна оставаться кислой (рН 2—3). К концу реакции допускается небольшой избыток нитрита, что определяют пробой на подкрахмальную бумажку.

Образовавшееся диазосоединение отфильтровывают и промывают водой, охлажденной льдом. Диазосоединение при фильтровании и дальнейших переработках все время должно быть влажным, так как сухое диазосоединение взрывоопасно!

Полученное диазосоединение, хорошо размешивая, переносят в охлажденный льдом до 0° раствор 300 г кристаллического сульфита натрия $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 400 мл воды. Температура не должна подниматься выше 5°. После часового размешивания со льдом раствор доводят до кипения и приливают к нему по каплям 350 мл концентрированной соляной кислоты. Раствор из оранжевого переходит в желтый. Для полного обесцвечивания к нему прибавляют небольшое количество цинковой пыли и оставляют его на ночь. На следующий день осадок фенилгидразинсульфокислоты отфильтровывают, промывают холодной водой и сушат при 70—90°.

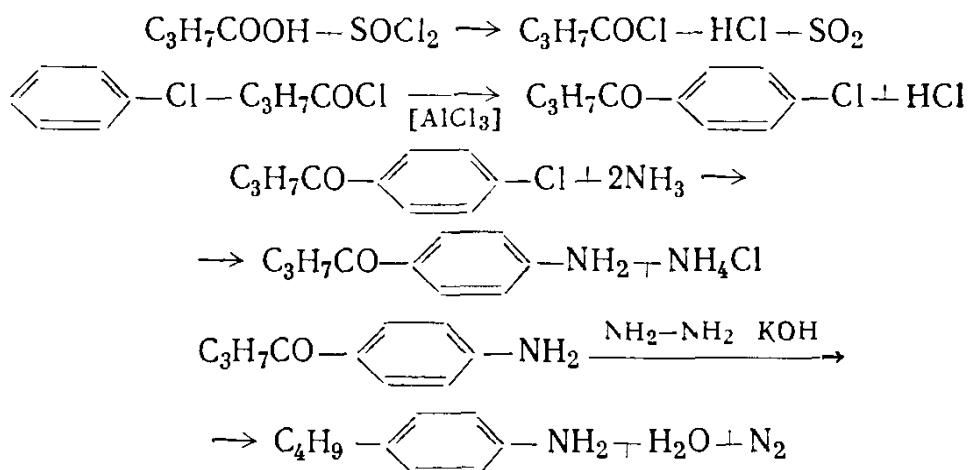
Выход 80—90 г (85—95% от теоретического).

Конденсация

В четырехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой, загружают 37,6 г (0,2 моль) фенилгидразинсульфокислоты и 200 мл воды. Хорошо размешивая, вводят в смесь сначала 15 мл 40%-ного раствора едкого натра, затем насыщенный раствор соды до рН 9—9,5 (проба на бриллиантовую желтую бумажку). После этого к реакционной смеси приливают по каплям 28 г свежеперегнанного ацетуксусного эфира и нагревают ее при 55—60° 3 ч, следя за тем, чтобы среда все время оставалась щелочной (рН около 9). В случае необходимости добавляют раствор соды.

По окончании конденсации реакционную массу охлаждают до комнатной температуры и, хорошо размешивая, подкисляют ее концентрированной соляной кислотой. 1-(*n*-Сульфопенил)-3-метил-5-пиразолон отфильтровывают, промывают холодной водой и сушат при 70—90°.

Выход 45—50 г продукта, содержащего 90—95%, или 40—45 г, чистого сульфопенилметилпиразолона (79—88% от теоретического).



*Получение хлорангидрида масляной кислоты
(бутирилхлорида)*

В четырехгорлую колбу емкостью 300 мл, снабженную мешалкой, термометром, капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальцевой трубкой, загружают 90 мл (150 г, или 1,25 моль) тионилхлорида. К нему в течение 1 ч прибавляют по каплям, размешивая, 88 г (1 моль) *n*-масляной кислоты. Когда внесут всю кислоту, массу размешивают при 65—70° 1 ч.

Полученный хлорангидрид масляной кислоты перегоняют, собирая фракцию с т. кип 99—102°.

Выход 80—90 г (75—85% от теоретического)

*Получение *n*-хлорбутирофенона*

В четырехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой, термометром, капельной воронкой и обратным холодильником, загружают 200 мл сухого хлорбензола и 120 г (0,9 моль) безводного хлористого алюминия. К смеси, хорошо ее размешивая и охлаждая колбу водой, прибавляют по каплям 85 г (0,75 моль) хлорангидрида масляной кислоты. Внеся весь бутирилхлорид, массу при 20—22° размешивают 2 ч, затем нагревают до 50° и размешивают еще 2 ч.

Для выделения *n*-хлорбутирофенона реакционную массу выливают в 300 мл воды, хлорбензол отгоняют с паром. Остаток по охлаждении отфильтровывают, сушат на воздухе и перегоняют в ваку-

уме. *n*-Хлорбутирофенон частично отгоняется с паром. Отогнанный бутирофенон отфильтровывают.

Выход 100—110 г (75—83% от теоретического). Т. кип. 124—126° при 9—11 мм рт. ст., или 142—147° при 20—25 мм рт. ст. Т. пл. 34—36°.

Обмен хлора на аминогруппу

В стальной вращающийся автоклав емкостью 0,5 л загружают 55 г (0,3 моль) *n*-хлорбутирофенона, 1 г хлористой меди и 300 мл 30%-ного раствора аммиака. Автоклав герметизируют и нагревают 5 ч при 240—250°. По охлаждении автоклав открывают, реакционную массу переносят на воронку Бюхнера и отфильтровывают. Осадок промывают водой и сушат на воздухе.

Выход 45—47 г (92—96% от теоретического). Т. пл. 93—95°.

Восстановление *n*-аминобутирофенона

В трехгорлую колбу емкостью 300 мл, снабженную обратным холодильником, термометром и мешалкой, загружают 41 г (0,25 моль) *n*-аминобутирофена, 180 г ди- или триэтиленгликоля, 24 г (0,75 моль) гидразингидрата и 42 г (0,75 моль) растертого в порошок твердого едкого кали. Смесь 2 ч нагревают при 100—105°. Затем, заменив обратный холодильник на прямой, поднимают постепенно температуру до 200°. При этом отгоняется вода. По достижении указанной температуры, включив обратный холодильник, массу нагревают еще 4 ч, после чего выливают в 1 л холодной воды; амин экстрагируют эфиром. После сушки эфирного раствора над сернокислым натрием его перегоняют в вакууме. Собирают фракцию с т. кип. 148—150° при 25 мм рт. ст., или с т. кип. 110—115° при 5 мм рт. ст.

Выход 28—32 г (75—86% от теоретического).

Примечания. 1. Аналогично бутирилхлориду получают хлорангидриды жирных кислот с углеводородными радикалами от C_3H_7 до $C_{12}H_{25}$, а также хлорангидриды бензойной, изофталевой и ряда других ароматических кислот. В некоторых случаях рекомендуется вести процесс с большим количеством тионилхлорида, например с избытком в 1,5 моль при получении *n*-нитробензоилхлорида, или в среде органического растворителя. Примером последнего может служить получение хлорангидрида изофталевой кислоты в среде *o*-дихлорбензола (см. получение кубового желтого 23X, стр. 261).

2. Хлорангидриды миристиновой, пальмитиновой, стеариновой и других высших кислот рекомендуется получать, применяя треххлористый фосфор.

3. Аналогично *n*-бутиланилину могут быть получены гомологи анилина с алкилами от C_2H_5 до $C_{18}H_{37}$.

АЗОКРАСИТЕЛИ

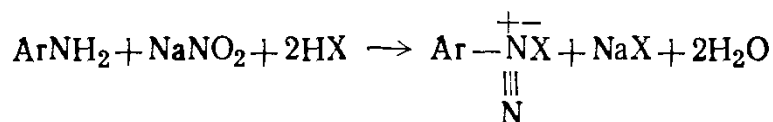
Тип азокрасителей — один из самых многочисленных. Азокрасители применяются в различных отраслях промышленности, особенно в текстильной: для крашения волокон природных — шерсти, шелка, хлопка; искусственных — вискозных и медноаммиачных; синтетических — капрона, лавсана, энанта и др. Много азокрасителей расходуется в лакокрасочной, полиграфической, кожевенной промышленности, для окраски резины, пластических масс, бумаги, дерева, пищевых продуктов и т. п.

В молекулах азокрасителей, кроме азогрупп (одной или нескольких), должны быть электронодонорные заместители: OH, NH₂, NHAik и др. Большая часть азокрасителей содержит солеобразующие группы — сульфо- или карбоксильную, придающие им растворимость в воде.

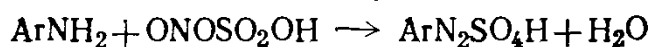
Получают азокрасители, диазотируя амины и сочетая полученные диазосоединения с окси- или аминосодержащими ароматическими веществами. Производство азокрасителей характеризуется применением не только специальных для каждого из них приемов синтеза и контроля реакции, но и общих.

Диазотирование

Большинство ароматических аминов диазотируют нитритом натрия в растворе соляной или серной кислоты при температурах, близких к 0°:



Трудно диазотирующиеся амины (слабоосновные), содержащие несколько нитрогрупп или несколько атомов галогена, диазотируют нитрозилсерной кислотой:



Диазотирование нитритом натрия в лаборатории проводят в толстостенном стеклянном или фарфоровом стакане, снабженном

рамной мешалкой, капельной воронкой и термометром (рис. 25). Низкую температуру в реакционной массе можно поддерживать внешним охлаждением — через охлаждающую баню. Чаще же, чтобы значительно снизить температуру и поддерживать ее около 0° , вносят непосредственно в стакан для диазотирования лед.

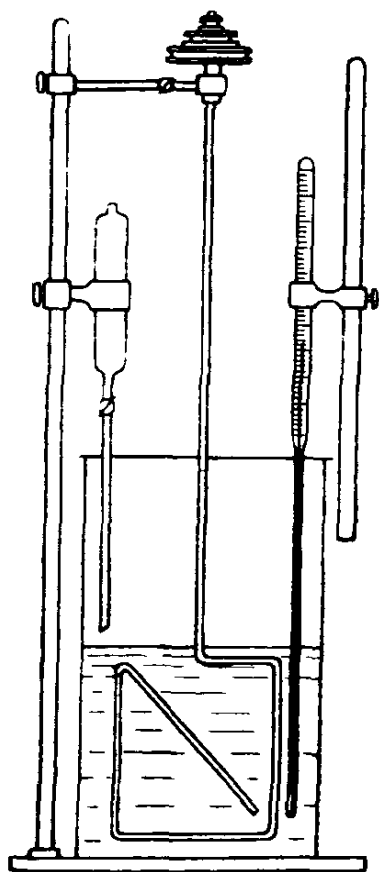
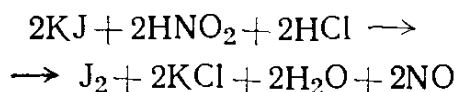


Рис 25 Стакан для диазотирования с рамной мешалкой, термометром и капельной воронкой

Нитрит натрия в виде 20—40%-ного раствора прибавляют к кислому раствору соли амина из капельной воронки, кончик которой погружен в жидкость. Скорость прибавления зависит от свойств амина и метода диазотирования; она должна быть такой, чтобы температура в реакционной массе, охлаждаемой льдом, не поднималась более чем на $3\text{--}5^{\circ}$ выше первоначальной.

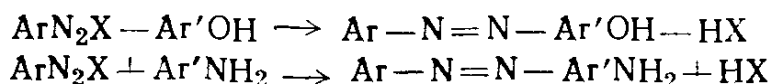
Контролируют процесс диазотирования наличием или отсутствием в реакционной массе свободной азотистой кислоты («нитрита»). Пробу берут через 5—10 мин после прибавления нитрита. Процесс считают оконченным, если иодкрахмальная бумажка от мазка палочкой, смоченной диазораствором, сразу же синее. Это объясняется выделением иода



Окрашивание иодкрахмальной бумажки наступает весьма быстро. Следует помнить, что это окрашивание может произойти в сильно минеральнокислой среде и в отсутствие нитрита, но значительно медленнее. Если реакция на иодкрахмальную бумажку отрицательная, то обязательно проверяют кислотность среды. Среда должна быть кислой (рН 2—3). В этом случае кислотность среды проверяют обычно на конго-бумажку.

Во время диазотирования внимательно следят за температурой, не допуская повышения ее сверх предусмотренной рецептом. Оставлять диазосоединение на ночь или тем более на несколько дней нельзя, исключая случаи, предусмотренные рецептом.

Сочетание



Как и диазотирование, сочетание в лаборатории проводят в толстостенном стеклянном или фарфоровом стакане с мешалкой при низких температурах.

Когда идет сочетание, следует строго следить за реакцией среды. Нужную среду создают, добавляя к раствору азосоставляющей или к реакционной массе уксуснокислый натрий (сочетание в кислой или нейтральной среде), соду, едкий натр, аммиак (сочетание в щелочной среде). На скорость реакции сочетания, а также на выход и качество красителя существенно влияют природа и концентрация реагентов, скорость прибавления их и продолжительность сочетания. Рецептами предусмотрены оптимальные условия, поэтому отклонение от них может значительно ухудшить качество и снизить выход получаемого красителя.

Контролируют процесс сочетания наличием в реакционной массе диазо- или азосоставляющей. Их избыток определяют пробой на вытек. Для этого каплю испытуемого раствора наносят на полоску фильтровальной бумаги, на бумаге в центре пятна остается краситель, а вокруг него образуется бесцветный вытек.

Если вытек окрашен, раствор красителя наносят на щепотку поваренной соли или ацетата натрия на фильтровальной бумаге или, лучше, применяют бумагу, пропитанную 30%-ным раствором хлористого аммония. Для определения избытка диазосоединения рядом с указанной каплей наносят каплю щелочного раствора β -нафтола, Аш-кислоты или Р-соли. Чтобы выяснить, есть ли избыток азосоставляющей, рядом наносят каплю раствора *n*-нитродиазобензола. В случае избытка одной из составляющих в месте соприкосновения вытека с соответствующим реагентом образуется окрашенная полоса (азокраситель).

Прерывать процесс сочетания на ночь или на несколько дней можно лишь после смешения всего количества диазо- и азосоставляющей и размешивания не менее 1 ч.

Большинство азокрасителей, содержащих в молекуле карбоксильную или сульфогруппу, обладает пониженной растворимостью натриевых солей в присутствии избытка ионов натрия. Поэтому многие такие красители рекомендуется выделять высаливанием поваренной солью на холоду или при нагревании. Высаливая краситель, массу размешивают; соль рекомендуется добавлять в виде тонкого порошка. Количество ее берут такое, чтобы к концу высаливания концентрация соли в растворе была около 20%. Чтобы характеризовать качество красителя, аналитически определяют в нем содержание красящего вещества, либо фотоколориметрически сравнивают его с типовым красителем. Существенной характеристикой качества красителя является кривая поглощения: сдвиг максимума поглощения характеризует качество, а интенсивность говорит о содержании красящего вещества.

Выход красителя, как это принято в промышленности, рекомендуем выражать отношением массы типового красителя, определенного колориметрически или колористически, к массе нитрита натрия, взятого на первое диазотирование. Это выход, кратный по нитриту.

МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ

1. Диазотируют амины, как правило, при низких температурах, медленно добавляя раствор нитрита натрия к разбавленным минерально-кислым растворам солей аминов. Процесс диазотирования может сопровождаться выделением ядовитых окислов азота, особенно при быстром прибавлении компонентов или при повышенной температуре. Поэтому вести диазотирование в вытяжном шкафу.

2. О предосторожностях работы с аминами см. стр. 10, 46.

3. Диазосоединения в сухом виде взрывоопасны, поэтому перерабатывать их только в водной среде. Когда нужно выделить диазосоединение в твердом виде, его фильтруют, отсасывая и следя за тем, чтобы осадок на фильтре все время оставался влажным. И далее перерабатывать его влажным.

4. Не допускать присутствия непрореагировавшего диазопродукта в готовом красителе, удалять его перед выделением красителя либо сочетанием, дополнительно прибавляя азосоставляющую, либо разлагать нагреванием реакционной массы.

5. Хлористый цианур — ядовитое вещество; работать с ним только в вытяжном шкафу. Посуду и реактивы, в которых находился хлористый цианур или продукты, полученные из него, а также остатки реагентов, 2 ч кипятить в 4%-ном растворе щелочи.

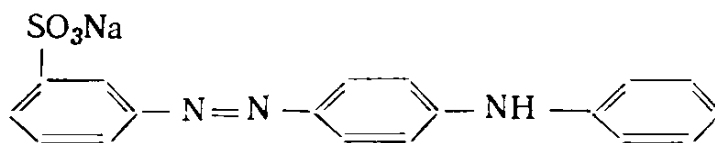
6. О мерах предосторожности при работе с фосгеном см. стр. 99.

7. Сушить азокрасители, как правило, при температуре не выше 50—70°. Огнеопасные азокрасители, содержащие несколько нитрогрупп без сульфогрупп, сушить только при комнатной температуре.

МОНОАЗОКРАСИТЕЛИ

Кислотный желтый метаниловый (однофазный метод получения)

Мол. м. 375,2



Приготовление эмульсии дифениламина

В трехгорлую колбу емкостью 100—150 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником, загружают 17 г (0,1 моль) дифениламина, 40 мл воды и 5 г мыльного порошка. Смесь, размешивая, кипятят 15—20 мин до получения однородной эмульсии. Затем массу переносят в фарфоровый стакан для диазотирования емкостью 300 мл, и добавляя к ней лед, охлаждают до 8—10°.

Получение красителя

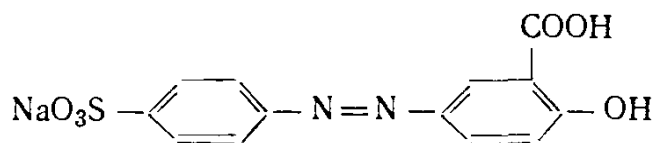
К холодной эмульсии дифениламина приливают сначала раствор 21,7 г 90%-ной, или соответствующее количество другой концентрации, натриевой соли метаниловой кислоты (19,5 г, или 0,1 моль) в 50 мл воды, затем 18 мл 50%-ной серной кислоты. Смесь, размешивая, охлаждают льдом до 8—9° и быстро вливают в нее раствор 6,9 г (0,1 моль) нитрита натрия в 20 мл воды. Реакция должна быть кислой на лакмус (рН 4—4,5).

Температура при диазотировании и сочетании не должна подниматься выше 14—16°. После 3-часового размешивания при этой температуре определяют в реакционной массе наличие диазосоединения (проба на вытек с Аш-кислотой). Если реакция положительная, то продолжают размешивать еще 1—2 ч, после чего даже при положительной реакции на диазопродукт в массу загружают 10 г соды до щелочной реакции на бриллиантовую желтую бумажку (рН 9—10). Краситель высаливают поваренной солью. Концентрация соли в растворе должна быть около 20%. Выпавший осадок красителя отфильтровывают, промывают насыщенным раствором поваренной соли, тщательно отжимают и сушат при 60—70°.

Выход 8—10-кратный по нитриту.

Кислотный хром желтый Н

Мол. м. 344,2



Диазотирование сульфаниловой кислоты

В стакане для диазотирования емкостью 0,5 л при комнатной температуре растворяют 23,2 г 99%-ного сульфанилата натрия $n\text{-H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,1 моль) в 75 мл воды. Раствор охлаждают льдом до 0° и, хорошо размешивая, вливают в него 20 мл 50%-ного раствора серной кислоты. Для диазотирования к суспензии сульфаниловой кислоты при 10—15° прибавляют 7 г (0,1 моль) нитрита натрия в виде 30-процентного раствора. Прибавляют нитрит с такой скоростью, чтобы в массе все время оставалась устойчивая реакция на иодкрахмальную бумажку.

Сочетание

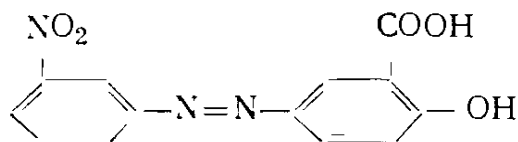
В толстостенном стакане для сочетания емкостью 1 л растворяют 15,2 г (0,11 моль) салициловой кислоты в 50 мл 25%-ного раствора соды. Раствор охлаждают льдом до 8—10°, добавляют к нему 13 г соли и, хорошо размешивая 5 мин, прибавляют к нему диазосоединение сульфаниловой кислоты. Сочетание ведут в щелоч-

ной среде (рН 9—10) при 14—15°. Когда введут весь диазораствор, содержимое стакана продолжают размешивать еще 30 мин. Затем реакцию массу нагревают до 50°; краситель при этом полностью переходит в раствор. По охлаждении раствора льдом краситель в мелкокристаллической форме выпадает в осадок. Его отфильтровывают и сушат при 50—60°.

Выход 4—5-кратный по нитриту.

Протравный желтый

Мол. м. 287,2



Диазотирование *м*-нитроанилина

В фарфоровом стакане для диазотирования емкостью 200 мл растворяют, нагревая, 6,9 г (0,05 моль) *м*-нитроанилина в 50 мл 10%-ной соляной кислоты. Добавляя лед в раствор, охлаждают его до 0°. Хорошо размешивая, приливают к нему 1—2 мин раствор 3,5 г (0,05 моль) нитрита натрия в 8 мл воды. Кислота и нитрит при диазотировании должны быть в избытке. Температура диазотирования не выше 3°.

Растворение салициловой кислоты

В толстостенном стакане для сочетания емкостью 1 л растворяют 7,6 г (0,055 моль) салициловой кислоты в 50 мл 4%-ного раствора едкого натра. Раствор должен быть прозрачным и иметь щелочную реакцию на бриллиантовую желтую бумажку (рН 9—10). Его разводят водой до 250 мл, прибавляют 10 г соды и охлаждают льдом до 8—10°.

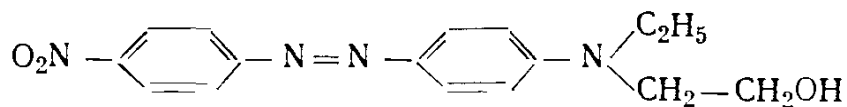
Сочетание

К раствору натриевой соли салициловой кислоты приливают 30—40 мин, размешивая, раствор *м*-нитродиазобензола. Реакционная масса должна показывать щелочную реакцию на бриллиантовую желтую бумажку и содержать избыток салициловой кислоты (проба вытека с хлорным железом).

Когда введут весь диазораствор, массу размешивают еще 1 ч при той же температуре (8—10°). Затем ее нагревают до кипения и фильтруют горячей. По охлаждении в фильтрат вводят соляную кислоту до рН 4—4,5. Вытек пробы красителя должен быть бесцветным.

Краситель отфильтровывают и сушат при 50—60°.

Выход 5—6-кратный по нитриту.



Диазотирование *n*-нитроанилина

В фарфоровом стакане емкостью 250—300 мл растворяют, нагревая, 6,9 г (0,05 моль) *n*-нитроанилина в 100 мл воды, содержащей 15 мл концентрированной соляной кислоты. Раствор охлаждают до 0°, внося в него лед. Хорошо размешивая, приливают к нему в один прием раствор 3,5 г (0,05 моль) нитрита натрия в 10 мл воды. К концу диазотирования должен быть небольшой избыток азотистой кислоты, что проверяют пробой на иодкрахмальную бумажку.

После 30-минутной выдержки добавляют 25 г поваренной соли и продолжают размешивать до полного растворения ее.

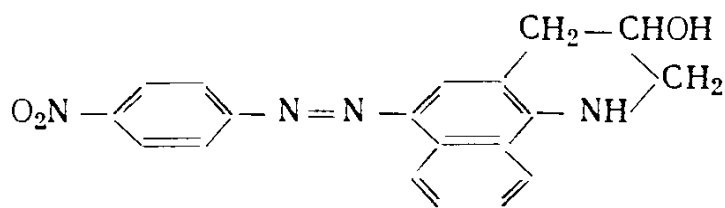
Сочетание

В фарфоровом стакане для сочетания емкостью 1 л растворяют при небольшом нагревании 9 г (0,055 моль) этилоксиэтиланилина в 100 мл 3%-ной соляной кислоты. Раствор охлаждают льдом до 10°; хорошо размешивая, приливают к нему раствор *n*-нитродиазобензола. После 2-часового размешивания при 15—20° (не выше!) реакцию массу частично нейтрализуют раствором соды до pH 4,5—5 (проба на лакмус).

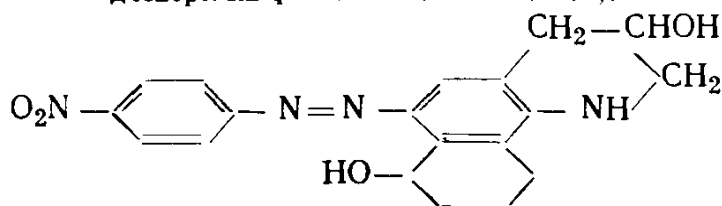
Проба на вытек с Аш-кислотой должна указывать на отсутствие диазосоединения, а проба с *n*-нитродиазобензолом — на наличие небольшого избытка этилоксиэтиланилина. Продолжают размешивать еще 2 ч. Затем реакцию массу разбавляют водой до 0,8 л, краситель отфильтровывают и сушат при 50°.

Выход 10-кратный по нитриту.

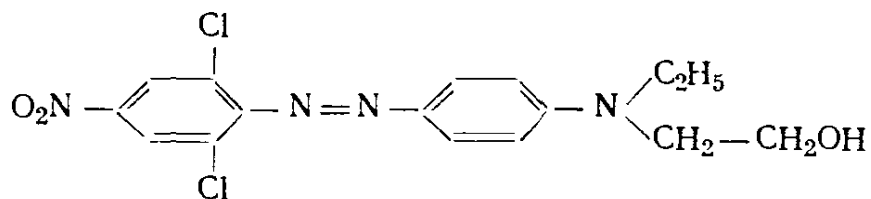
При сочетании в кислой среде *n*-нитродиазобензола с 3-окси- или 3,7-диокситетрагидронафтохинолином получают дисперсные красители соответственно фиолетового и синего цвета:



дисперсный фиолетовый, мол. м. 348,3



дисперсный синий, мол. м. 364,3



Приготовление нитрозилсерной кислоты

В трехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой, термометром и воронкой, загружают 45 мл моногидрата. Кислоту охлаждают до 8°. Хорошо размешивая, маленькими порциями прибавляют к ней 7 г (0,1 моль) сухого нитрита натрия. Температура не должна подниматься выше 9—10°. Смесь нагревают до 80—85° и размешивают до полного растворения нитрита.

Полученную таким образом нитрозилсерную кислоту далее охлаждают до 10° и используют для диазотирования в тот же день. Оставлять ее на длительное время не рекомендуется.

Диазотирование 2,6-дихлор-4-нитроанилина

В трехгорлую колбу емкостью 150 мл, снабженную термометром и мешалкой, загружают 35 мл концентрированной серной кислоты. Размешивая, вносят в нее малыми порциями 20,7 г (0,1 моль) 2,6-дихлор-4-нитроанилина. Смесь размешивают при комнатной температуре до полного растворения дихлорнитроанилина.

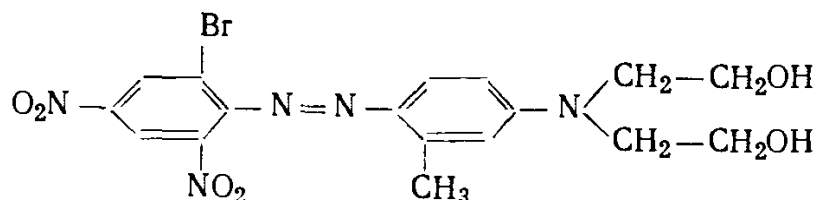
Раствор охлаждают до 8° и 30 мин прибавляют к нему по каплям нитрозилсерную кислоту. Диазотирование считают оконченным, если капля реакционной массы, растворенная в 2—3 мл воды, не дает мути. Процесс длится около 2 ч.

Сочетание

В фарфоровом стакане для сочетания емкостью 1 л при небольшом нагревании растворяют 16,8 г (0,1 моль) этилоксиэтиланилина в 280 мл 4%-ной соляной кислоты. Раствор охлаждают льдом с солью до 0°, вносят в него 0,5 кг толченого льда и при 0—2° 20—30 мин, интенсивно размешивая, вливают раствор диазосоединения. После 3—4-часового размешивания сочетание заканчивается (проба на диазосоединение отрицательная). Краситель отфильтровывают, промывают водой до почти нейтральной реакции промывных вод (рН > 6,3). Сушат краситель при 50—55°.

Выход 4,5—5-кратный по нитриту.

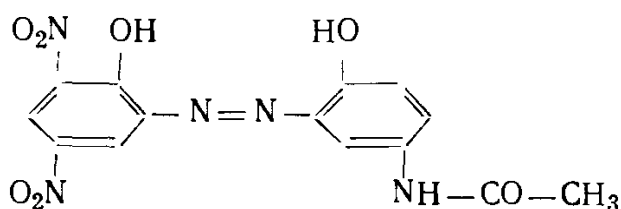
Аналогично дисперсному красно-коричневому может быть получен краситель строения



В качестве исходных продуктов для данного красителя используют 6-бром-2,4-динитроанилин и диоксиэтил-*м*-толуидин.

Кислотный однохром оливковый Ж

Мол. м. 361,3



Ацилирование *n*-аминофенола ведут 95—100%-ной уксусной кислотой по методике ацетилирования анилина (см. получение ацетанилида, стр. 99).

Диазотирование

В стакане для диазотирования емкостью 300 мл тщательно размешивают 10 г (0,05 моль) пикраминовой кислоты с 75 мл воды. К смеси добавляют 2 г едкого натра до pH > 10 (проба на фенолфталеиновую бумажку). Раствор нагревают до 50°, затем охлаждают до 8°. Приливают к нему 4 мл концентрированной соляной кислоты. Пикраминовую кислоту диазотируют рассчитанным количеством 30%-ного раствора нитрита натрия, приливая его с такой скоростью, чтобы в реакционной массе все время имелся избыток нитрита. Температура диазотирования 10—15°.

Когда введут весь нитрит натрия, массу размешивают еще 2 ч, следя за тем, чтобы иодкрахмальная бумажка все время показывала присутствие азотистой кислоты.

Сочетание

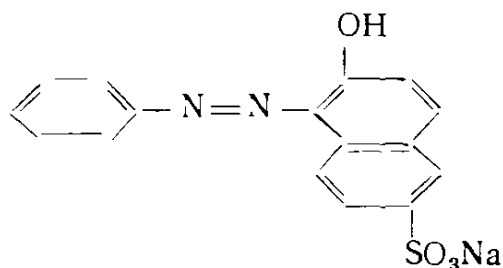
В фарфоровом стакане для сочетания емкостью 500 мл смешивают 7,6 г (0,05 моль) *n*-ацетиламинофенола, 10 г соды и 150 мл воды. Смесь на водяной бане нагревают до 50° так, чтобы полностью растворились компоненты. Затем раствор охлаждают льдом до 15—20°, 30—40 мин, хорошо размешивая, загружают в него диазосоединение и продолжают размешивать при 18—20° еще 4 ч. Реакция в процессе сочетания все время должна оставаться щелочной (pH 9,4—9,6).

По окончании сочетания реакционную массу нагревают до 60°, прибавляют к ней 30—35 г поваренной соли и продолжают размешивать еще 30—40 мин. Затем массу дают охладиться до комнатной температуры. Краситель отфильтровывают и сушат при температуре не выше 50°.

Выход 14—16-кратный по нитриту.

Кислотный ярко-оранжевый Ж

Мол. м. 350,2



Дiazотирование анилина

В фарфоровый стакан для diaзотирования емкостью 200 мл загружают 25 мл воды, 25 г льда и 3,5 мл купоросного масла. К полученному раствору, хорошо размешивая, приливают 4,6 мл (4,7 г, или 0,05 моль) анилина. Внося в смесь лед, охлаждают ее до 0° и diaзотируют при этой температуре 10—15 мин эквимолекулярным количеством нитрита натрия (3,5 г, или 0,05 моль). Нитрит берут в виде 30%-ного раствора и приливают по каплям.

Приготовление раствора 2-нафтол-6-сульфо-кислоты

В фарфоровом стакане для сочетания емкостью 0,5 л при 70—75° растворяют в 75 мл воды 14,5 г 85%-ной, или соответствующее количество другой концентрации, соли Шеффера (12,4 г, или 0,05 моль, натриевой соли 2-нафтол-6-сульфо-кислоты). Одновременно с солью Шеффера вносят в стакан соду так, чтобы среда все время оставалась нейтральной (рН около 7). Раствор охлаждают льдом до 0° и прибавляют к нему 7 г соды.

Сочетание

К охлажденному раствору нафтолсульфо-кислоты в течение часа при 0—3° приливают по каплям из капельной воронки раствор diaзобензола. Реакция среды при сочетании должна оставаться щелочной на лакмус (рН 8—8,5).

Конец процесса определяют по реакции на вытек с β-нафтолом и со свежеприготовленным diaзобензолом. Как с тем, так и с дру-

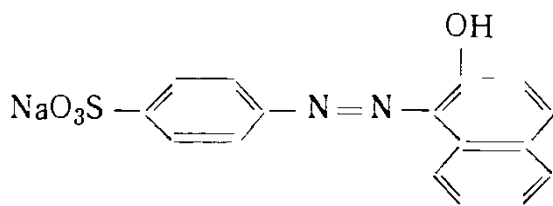
гим окрашивания вытека не должно быть, причем вытек с диазобензолом следует наблюдать непосредственно в момент нанесения капли диазосоединения на фильтровальную бумагу.

По окончании сочетания массу размешивают еще 2 ч, затем нагревают до 75°. Краситель высаливают при этой температуре поваренной солью. Соль прибавляют в таком количестве, чтобы концентрация ее в растворе была около 20%. Раствору дают остыть до комнатной температуры. Краситель отфильтровывают и сушат при 60—70°.

Выход 10—12-кратный по нитриту.

Кислотный оранжевый

Мол. м. 350,2



Дiazотирование сульфаниловой кислоты

В толстостенном стакане для diaзотирования емкостью 0,5 л растворяют 23,2 г 99%-ного (0,1 моль) сульфанилата натрия в 150 мл воды. Раствор охлаждают льдом до 0° и, хорошо размешивая, приливают к нему 10 мл моногидрата. Температура не должна подниматься выше 15—20°. К полученной суспензии сульфаниловой кислоты при температуре не выше 20° 10 мин приливают по каплям, размешивая, раствор 7 г (0,1 моль) нитрита натрия в 20 мл воды. К концу diaзотирования должен быть небольшой избыток нитрита.

Растворение β-нафтола

В плоскодонной колбе емкостью 500 мл растворяют при 60° 14,4 г (0,1 моль) β-нафтола в 220 мл 2%-ного раствора едкого натра. Реакция щелочная на тиазоловую бумажку (pH 11—12).

Сочетание

В толстостенный стакан для сочетания емкостью 1 л вносят раствор β-нафтола, 15 г соды и лед для охлаждения до 20°. Хорошо размешивая, приливают сюда суспензию *n*-диазобензолсульфокислоты и продолжают размешивать еще час.

К концу процесса температура поднимается до 25°. Бриллиантовая желтая бумажка в течение всего сочетания должна показывать щелочную реакцию, а вытек высоленной на фильтровальной

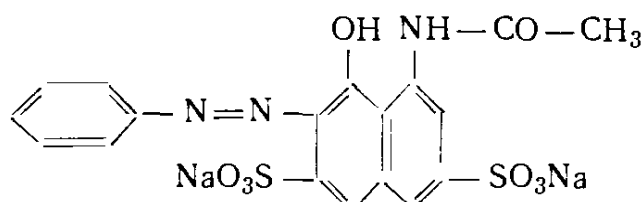
бумаге пробы не должен давать реакции с β -нафтолом. По окончании сочетания краситель высаливают в течение часа 120—130 г поваренной соли.

Раствору дают остыть до комнатной температуры; краситель отфильтровывают и сушат при 50°.

Выход 5—6-кратный по нитриту.

Кислотный ярко-красный

Мол. м. 509,3



Ацетилирование Аш-кислоты

В трехгорлой колбе емкостью 200—250 мл, снабженной мешалкой и термометром, растворяют 22,0 г 77%-ной, или соответствующее количество другой концентрации, Аш-кислоты (17 г, или 0,05 моль) с 3 г соды в 100 мл воды. Бромкрезолпурпур (бумажка № 15) должна показывать нейтральную реакцию, т. е. давать слабо-фиолетовую окраску (рН 6,0—6,2).

К раствору добавляют лед, охлаждая смесь до 15°; хорошо размешивая, под слой жидкости из капельной воронки приливают 7 мл уксусного ангидрида. Температура поднимается до 30—35°. Выпавшая вначале Аш-кислота через 3—5 мин вновь растворяется. Ацетилирование заканчивается через 1—1,5 ч. К концу процесса лакмусовая бумажка должна показывать кислую реакцию (рН 4—5).

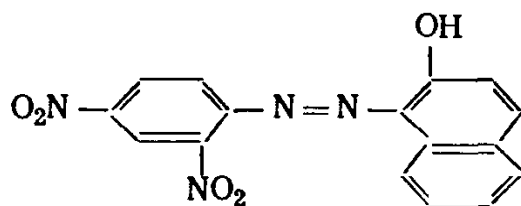
Сочетание

Раствор ацетил-Аш-кислоты выливают в толстостенный стакан для сочетания емкостью 0,5 л, прибавляют 13,5 г соды и охлаждают его льдом до 0°. Затем в раствор 15—20 мин, хорошо размешивая, вливают по каплям раствор диазобензола, полученного из 4,6 мл анилина (стр. 158). В процессе сочетания бриллиантовая желтая бумажка должна показывать щелочную реакцию. Сочетание ведут два часа при 5—7°. По окончании сочетания краситель нагревают до 60° и высаливают его при этой температуре 50—60 г поваренной соли до почти бесцветного вытека. Далее краситель отфильтровывают и сушат при 50—70°.

Выход 18—20-кратный по нитриту.

Пигмент оранжевый прочный

Мол. м. 338,2



Дiazотирование 2,4-динитроанилина

18,3 г (0,1 моль) 2,4-динитроанилина diaзотируют нитрозилсерной кислотой в условиях, в которых получают diaзо-2,6-дихлор-4-нитробензол (стр. 156).

Полученный раствор diaзосоединения в концентрированной серной кислоте за 30—40 мин до сочетания, хорошо размешивая, из капельной воронки выливают по каплям на 250 г тонко измельченного льда. Температура не должна подниматься выше 1°. Раствор фильтруют от смолы; фильтрат вновь охлаждают льдом.

Приготовление суспензии β-нафтола

Непосредственно перед сочетанием в плоскодонной колбе емкостью 200—250 мл растворяют 14,4 г (0,1 моль) β-нафтола в 85 мл 5%-ного раствора едкого натра при 60°. Раствор переливают в толстостенный стакан для сочетания, охлаждают его льдом до 0° и, хорошо размешивая, добавляют к нему охлажденный до 0° 20%-ный раствор серной кислоты так, чтобы конго-бумажка показывала кислую реакцию (pH 2—3).

Сочетание

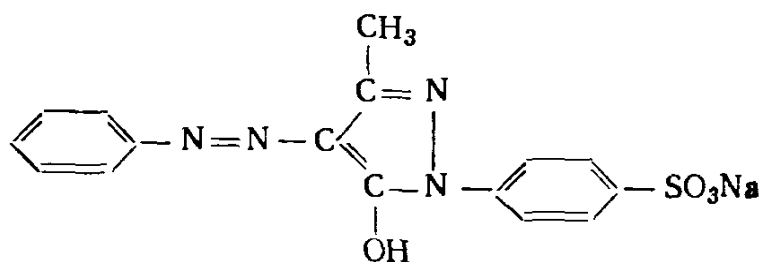
К полученной суспензии β-нафтола 3 ч при 0° приливают diaзо-раствор, следя за тем, чтобы diaзосоединение все время было в избытке. Проверяют это пробой на Аш-кислоту. К концу реакции не должно быть большого избытка diaзосоединения; если такой избыток будет, то добавляют свежеприготовленную суспензию β-нафтола.

По окончании прибавления diaзосоединения размешивание продолжают еще час. Затем пигмент отфильтровывают, промывают водой до слабокислой реакции на лакмус и сушат при комнатной температуре.

Выход 4—5-кратный по нитриту.

Кислотный желтый светопрочный

Мол. м. 380,3



Растворение 1-(*p*-сульфофенил)-3-метил-5-пиразолона

В стакане для сочетания емкостью 0,5 л растворяют при 40° 15 г 93%-ного, или соответствующее количество другой концентрации, *p*-сульфофенилметилпиразолона (14 г, или 0,05 моль) и 8 г соды в 100 мл воды. Раствор охлаждают до 0—5°, внося в него лед.

Сочетание

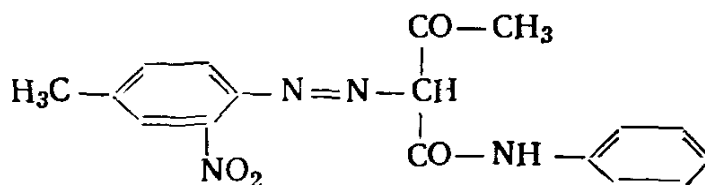
К охлажденному раствору *p*-сульфофенилметилпиразолона, хорошо размешивая, прибавляют еще 8 г соды и 10—15 мин приливают раствор диазобензола, полученного из 4,6 мл анилина (стр. 158). Сочетание заканчивается через 50—60 мин. Реакция на лакмус щелочная; с Аш-кислотой вытек не должен давать окраски.

После этого в массу вносят 100 г поваренной соли и размешивают еще 2 ч. Выделившийся краситель отфильтровывают, отжимают и сушат при 60°.

Выход 5—6-кратный по нитриту.

Пигмент желтый светопрочный

Мол. м. 340,3



Диазотирование 3,4-нитроаминотолуола

В фарфоровом стакане для диазотирования емкостью 200 мл 3 ч при небольшом нагревании размешивают 7,6 г (0,05 моль) 3,4-нитроаминотолуола (нитротолуидина) с 20 мл 20%-ной соляной кислоты. Раствор соли амина охлаждают до 5°, помещая в него лед; добавляют к нему 2 г поваренной соли и диазотируют 3,5 г (0,05 моль) нитрита натрия. Последний берут в виде 30%-ного раствора. Во время диазотирования и в конце его в реакционной массе должен

быть ясный избыток соляной (реакция на конго-бумажку) и азотистой кислоты (проба на иодкрахмальную бумажку). Температура при диазотировании не должна подниматься выше 7—9°.

Приготовление пигмента

В толстостенном стакане для сочетания емкостью 0,5 л растворяют 8,9 г (0,05 моль) анилида ацетоуксусной кислоты в 90 мл 2,5%-ного раствора едкого натра. Раствор должен быть прозрачным и иметь слабощелочную реакцию на тиазоловую бумажку. Перед сочетанием в щелочной раствор азосоставляющей, хорошо размешивая, вносят уксусную кислоту до кислой реакции на лакмус. Охлаждают раствор льдом до 15°.

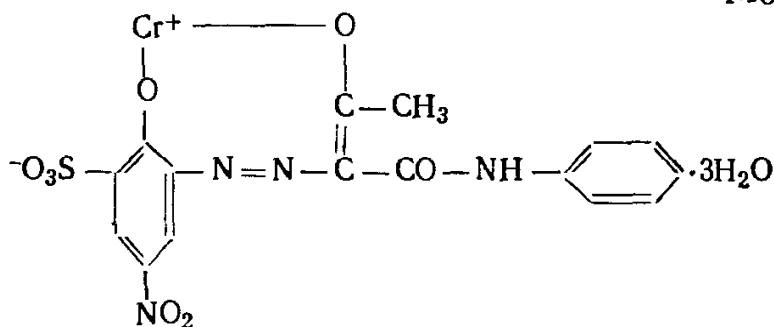
К суспензии анилида ацетоуксусной кислоты приливают, размешивая, раствор диазонитротолуола. Приливание диазопродукта ведут с такой скоростью, чтобы в массе не появлялась реакция на диазосоединение (проба с Аш-кислотой должна быть отрицательной). Лакмус должен показывать кислую среду, а конго-бумажка — нейтральную. Если конго-бумажка покажет кислую реакцию, минеральную кислоту нейтрализуют 25—30%-ным раствором уксуснокислого натрия.

Температура при сочетании не должна подниматься выше 15—16°. После часового размешивания при этой температуре пигмент отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции на лакмус и сушат на воздухе.

Выход 4—5-кратный по нитриту.

Желтый 3 для алюминия

Мол. м. 525,4



Диазотирование

4-нитро-2-аминофенол-6-сульфокислоты

В стакан для диазотирования емкостью 300—500 мл загружают 11,7 г (0,05 моль) 4-нитро-2-аминофенол-6-сульфокислоты, 100 мл воды и 3 мл концентрированной соляной кислоты. Суспензию, внося в нее лед, охлаждают до 5—7° и диазотируют при этой температуре 3,5 г нитрита натрия. Последний берут в виде 30%-ного раствора. Когда внесут весь нитрит натрия, содержимое стакана размешивают еще час.

Получение моноазокрасителя

В фарфоровом стакане для сочетания емкостью 1,5 л при 30—40° растворяют 9,6 г (0,054 моль) анилида уксусной кислоты в 80 мл 2,5%-ного раствора едкого натра. Раствор должен быть прозрачным, а тиазоловая бумажка показывать слабощелочную реакцию.

Перед сочетанием раствор охлаждают льдом до 5—6° и прибавляют к нему 4 г гидрокарбоната натрия. Интенсивно размешивая, быстро, в один прием, вносят в него раствор диазосоединения и продолжают размешивать 2 ч. Бумажка № 15 должна показывать щелочную реакцию. Сочетание считают оконченным, если отсутствует красно-коричневая окраска в вытеке пробы с раствором резорцина. Проба на *n*-нитродиазобензол должна показать избыток азосоставляющей.

Когда закончится процесс, в массу вносят соляную кислоту до появления кислой реакции на конго-бумажку. Ее разбавляют водой до 1 л, нагревают до 80° и, размешивая, дают охладиться до комнатной температуры. Выделившийся краситель отфильтровывают и тщательно отжимают на фильтре.

Получение хромпроизводного моноазокрасителя

В фарфоровом или химическом стакане емкостью 0,5 л, снабженном мешалкой и термометром, растворяют 3,5 г (0,045 моль) муравьинокислого хрома в 250 мл воды. Раствор подкисляют муравьиной кислотой, вносят в него пасту красителя и 1 г ализаринового масла. Смесь осторожно нагревают до 95—98° и через 10—15 мин переливают в эмалированный автоклав или в автоклав с фарфоровым вкладышем, затем нагревают еще 2 ч при 116—120° (1,5—2 атм).

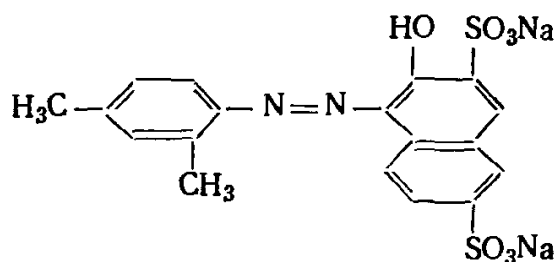
Через 2 ч, открыв охлажденный до комнатной температуры автоклав, массу переносят в стакан с мешалкой и термометром, разбавляют трехкратным количеством воды, подкисляют соляной кислотой до pH 2—3 и нагревают до 90—95°. После 2-часового размешивания при этой температуре краситель фильтруют горячим (85—90°). Пасту снимают с фильтра, смешивают с 600—800 мл воды и вновь подкисляют соляной кислотой, нагревают до 90—95° и после часового размешивания фильтруют при комнатной температуре.

Для перевода красителя в растворимое состояние пасту снимают с фильтра, суспендируют в 100 мл воды и при 80° добавляют к ней по каплям 40%-ный раствор едкого натра до тех пор, пока проба красителя не будет полностью растворяться в воде. Полученную таким образом пасту загружают в фарфоровую чашку, которую помещают в вакуум-сушильный аппарат и сушат при 60—70°.

Выход 4—5-кратный по нитриту.

Кислотный алый

Мол. м. 480,3



Диазотирование *м*-ксилидина

В стакан для диазотирования емкостью 300 *мл* загружают 65 *мл* воды, 15 *мл* 30%-ной соляной кислоты, 5,5 *мл* (6 *г*, или 0,05 *моль*) *м*-ксилидина и лед для снижения температуры в растворе до 0°. После 30-минутного размешивания в смесь при той же температуре 2—3 *мин* вносят 3,5 *г* (0,05 *моль*) нитрита натрия в виде 30%-ного раствора и размешивают еще 30 *мин*. В конце диазотирования проба на иодкрахмальную бумажку должна показывать заметный избыток азотистой кислоты.

Сочетание

В фарфоровом стакане для сочетания емкостью 800 *мл* растворяют при 40° 25 *г* 70%-ной, или соответствующее количество другой концентрации, Р-соли (17,5 *г*, или 0,05 *моль*, динатриевой соли 2-нафтол-3,6-дисульфокислоты) в 125 *мл* воды, содержащей 5 *г* соды и 1,5 *г* едкого натра. Раствор охлаждают 100—150 *г* льда до 0° и 30—40 *мин*, размешивая, приливают к нему раствор диазотированного *м*-ксилидина.

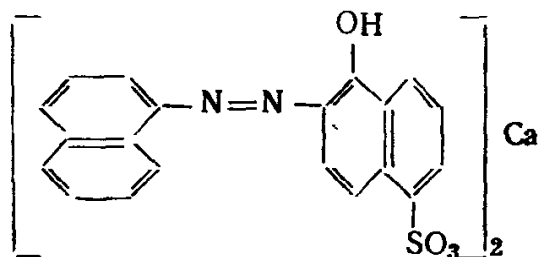
Конец сочетания определяют пробой на вытек. Вытек не должен давать окраски с β-нафтолом, что указывает на отсутствие диазокислота.

По окончании сочетания (через 4—5 *ч*) раствор нагревают до 70°. При этой температуре краситель высаливают 10—15 *г* поваренной соли. Осадок отфильтровывают и сушат при 50—60°.

Выход 10—11-кратный по нитриту.

Лак бордо СК

Мол. м. 794,6



Дiazотирование α -нафтиламина

В фарфоровый стакан для diaзотирования емкостью 300 мл загружают 7,2 г (0,05 моль) α -нафтиламина, 25 мл воды и 30 мл концентрированной соляной кислоты. Смесь, размешивая, нагревают до 80°, прибавляют к ней 100 мл горячей (80°) воды и нагревают до почти полного растворения соли амина. На растворение амина требуется 15—20 мин. Затем, охлаждая стакан снаружи ледяной водой и внося в раствор лед, снижают его температуру до 0° и быстро вливают в него раствор 3,5 г (0,05 моль) нитрита натрия в 10 мл воды. После 15—20-минутного размешивания при 0—2° diaзотирование заканчивается. В конце diaзотирования проба на иодкрахмальную бумажку должна показывать избыток азотистой кислоты.

Сочетание

В толстостенном стакане для сочетания емкостью 1 л при комнатной температуре растворяют 13 г 95%-ной, или соответствующее количество другой концентрации, натриевой соли азуриновой кислоты (12,3 г, или 0,05 моль) натриевой соли 1,5-нафтолсульфокислоты) в 200 мл воды. Растворяя соль, добавляют 25%-ный раствор аммиака. Смесь охлаждают льдом до 0° и вливают в нее 80 мл также охлажденного до 0° 10%-ного раствора хлористого кальция. К полученной смеси растворов, хорошо размешивая, 20—30 мин прибавляют раствор диазонафталина. Массу при 0—4° размешивают еще 4 ч.

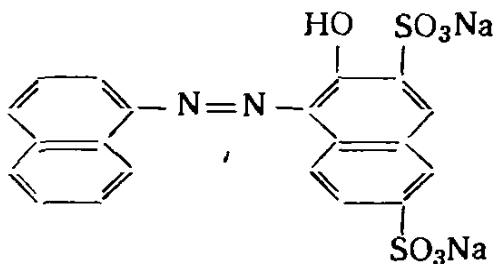
К концу сочетания должен быть небольшой избыток азуриновой кислоты (проба с *n*-нитродиазобензолом). Среда должна оставаться щелочной (на лакмус).

Лак отфильтровывают и хорошо промывают водой до отрицательной реакции на ион хлора. Краситель сушат при 50°.

Выход 5—7-кратный по нитриту.

Кислотный бордо

Мол. м. 502,3



Diazотирование α -нафтиламина

В фарфоровый стакан для diaзотирования емкостью 0,5 л загружают 14,3 г (0,1 моль) α -нафтиламина и 100 мл 15%-ного раствора соляной кислоты. Смесь, размешивая, нагревают до 80°

и после 10—15-минутной выдержки при этой температуре приливают к ней 200 мл горячей (80°) воды. Солянокислый α -нафтиламин переходит в раствор.

Раствор охлаждают до комнатной температуры, вносят в него 250 г льда и, размешивая, прибавляют к нему 6 мл моногидрата, 6 мл концентрированной соляной кислоты и 20 г поваренной соли. В суспензию соли амина быстро вливают раствор 7 г (0,1 моль) нитрита натрия в 20 мл воды. После 15—20-минутного размешивания диазотирование заканчивается. К концу процесса при наличии минеральной кислоты иодкрахмальная бумажка должна показывать небольшой избыток азотистой кислоты.

Сочетание

В стакане для сочетания емкостью 1 л растворяют 50 г 70%-ной, или соответствующее количество другой концентрации, Р-соли (35 г, или 0,1 моль, двунатриевой соли 2-нафтол-3,6-дисульфокислоты) в 100 мл воды, содержащей 25 г соды. Раствор охлаждают льдом до 5°. К охлажденному раствору, хорошо размешивая, приливают по каплям раствор диазонафталины. В процессе сочетания среда должна быть щелочной (рН 8—8,5) (проба на лакмусовую бумажку).

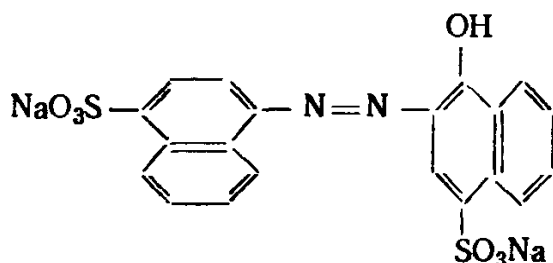
Сочетание считают оконченным, если в пробе на вытек не обнаруживается диазосоединения (с β -нафтолом) и содержится небольшой избыток Р-соли (с диазобензолом). Время сочетания около 2 ч.

По окончании процесса реакцию массу нагревают при 85—90° до полного растворения осадка. При этом возможно вспенивание! Краситель при этой температуре высаливают 100 г поваренной соли до тех пор, пока проба на вытек не будет давать слабого окрашивания. Осадок отфильтровывают горячим (фильтруется медленно) и сушат при 60—80°.

Выход 10-11-кратный по нитриту.

Кислотный красный 2С

Мол. м. 502,3



Диазотирование нафтионовой кислоты

В фарфоровом стакане для диазотирования емкостью 200 мл при 35° растворяют 12,3 г (0,05 моль) нафтионата натрия в 75 мл

воды. Раствор подкисляют 15 мл концентрированной соляной кислоты и после 30-минутного размешивания диазотируют при 30° 3,5 г (0,05 моль) нитрита натрия, прибавляя его в виде 30%-ного раствора. Обращают внимание на то, чтобы нитрит натрия не был в большом избытке и не исчезал (проба с иодкрахмальной бумажкой). К концу диазотирования реакция должна оставаться кислой (рН 2—3), а иодкрахмальная бумажка должна показывать небольшой избыток азотистой кислоты.

Сочетание

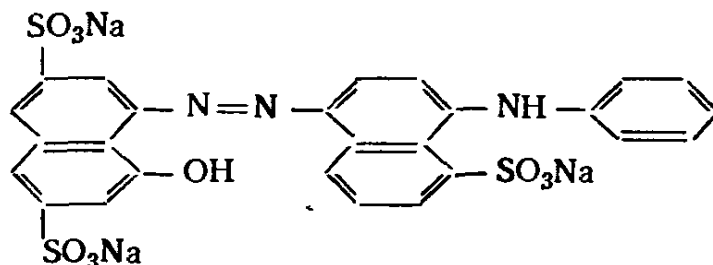
В толстостенном стакане для сочетания емкостью 700—800 мл растворяют 12 г 96%-ной, или соответствующее количество другой концентрации, технической 1,4-нафтолсульфокислоты (11,5 г, или 0,05 моль, чистого продукта) в 100 мл 10%-ного раствора соды.

Смесь охлаждают льдом до 6° и в нее 15 мин, хорошо размешивая, вливают раствор диазотированной нафтионовой кислоты. Температура не должна подниматься выше 10°. После 4-часового размешивания при этой температуре реакционную массу нагревают до 70°, добавляют к ней 90 г поваренной соли и горячий краситель отфильтровывают. Сушат его при 60°.

Выход 10—12-кратный по нитриту.

Кислотный синий 2К

Мол. м. 695,4



Диазотирование Аш-кислоты

В стакане для диазотирования емкостью 1 л растворяют 22 г 77%-ной, или соответствующее количество другой концентрации, Аш-кислоты (17 г, или 0,05 моль, однонатриевой соли 1,8-амино-нафтол-3,6-дисульфокислоты) 3 г соды в 100 мл воды. Реакция раствора должна быть щелочной на бриллиантовую желтую бумажку. Раствор охлаждают льдом до 15°.

В охлажденный раствор Аш-кислоты, размешивая, прибавляют 3,5 г (0,05 моль) нитрита натрия в виде 30%-ного раствора. Затем при температуре не выше 15—17° приливают к смеси по каплям 300 мл 2%-ного раствора серной кислоты. Диазосоединение Аш-кислоты выпадает в осадок. Во время диазотирования следят за тем,

чтобы иодкрахмальная бумажка все время показывала ясную реакцию, а конго-бумажка — кислую.

К концу диазотирования температура поднимается до 25—28°.

Приготовление раствора фенилперикислоты

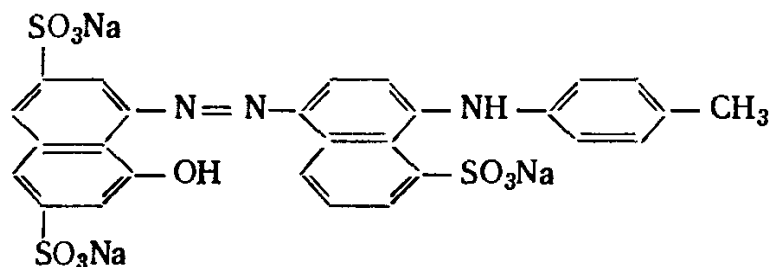
Одновременно с диазотированием в химическом стакане емкостью 200 мл при 40° растворяют 15,6 г 90%-ной (14 г, или 0,06 моль, чистого продукта) фенилперикислоты в 80 мл воды, содержащей 3,5 г соды. Лакмус должен показывать нейтральную или даже слабокислую реакцию.

Сочетание

Полученный раствор фенилперикислоты, размешивая, быстро вливают в диазо-Аш-кислоту. Сразу же начинается образование красителя. Через 10—15 мин все переходит в раствор; краситель выпадает в осадок лишь при дальнейшем размешивании или стоянии. В процессе сочетания, которое длится около 2 ч, следят за тем, чтобы реакционная масса все время имела избыток фенилперикислоты. Реакция среды при этом должна быть кислой на конго-бумажку. По окончании сочетания добавляют 6 г соды и 15 г поваренной соли. Выделившийся краситель отфильтровывают и сушат при 50—60°.

Выход 18—20-кратный по нитриту.

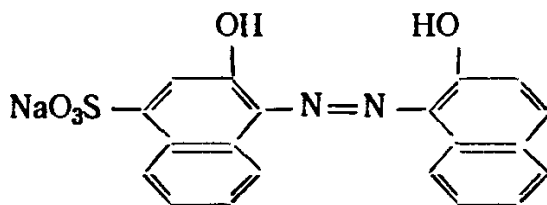
Сочетанием диазотированной Аш-кислоты с толилперикислой получают кислотный голубой (мол. м. 709,4):



Примечание. В случае применения магниевой соли толилперикислоты последняя переводится в натриевую соль обработкой раствором соды.

Кислотный хром сине-черный

Мол. м. 416,3



Диазотирование 1,2,4-аминонафтолсульфокислоты

В стакане для диазотирования емкостью 250 мл размешивают 26 г 92%-ной (24 г, или 0,1 моль, 100%-ной) 1,2,4-аминонафтолсуль-

фокислоты со 100 мл воды. Если конго-бумажка показывает кислую реакцию, то избыточную кислотность осторожно нейтрализуют раствором соды до едва заметной фиолетовой окраски конго-бумажки. К раствору добавляют 0,5 г уксуснокислого натрия и 0,2 г сернокислой меди; при этом конго-бумажка показывает нейтральную реакцию массы, а лакмус кислую. К полученному таким образом раствору приливают сначала быстро, а под конец медленно раствор 7 г (0,1 моль) нитрита натрия в 30 мл воды.

При диазотировании нельзя допускать ни исчезновения, ни большого избытка нитрита натрия. Наличие нитрита натрия в условиях этой реакции определяют, нанося каплю реакционной массы на предварительно смоченную разбавленной соляной кислотой иодкрахмальную бумажку.

Температура при диазотировании не должна превышать 20—25°.

Через 1—1,5 ч все переходит в раствор. Далее диазосоединение высаливают, добавляя в раствор 30 г поваренной соли; осадок отфильтровывают. Перед сочетанием диазосоединение растворяют в 100 мл воды и добавляют к нему 6 г хлористого цинка.

Сочетание

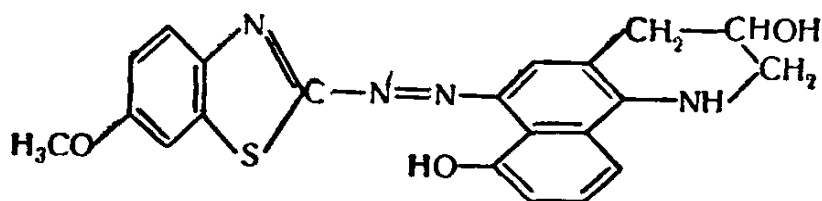
В охлажденный льдом до 10° раствор β-нафтола в течение полчаса приливают диазосоединение 1,2,4-аминонафтолсульфокислоты (приготовление раствора β-нафтола см. стр. 159). Смесь продолжают размешивать 5—6 ч. В первые 2 ч поддерживают температуру около 45°, затем поднимают ее до 60° и размешивают смесь еще 3 ч. При сочетании следят за тем, чтобы в реакционной массе все время находился избыток β-нафтола. Конец процесса определяют по исчезновению диазосоединения (проба на вытек с раствором резорцина).

По окончании сочетания в раствор вводят разбавленную серную кислоту до кислой реакции на конго-бумажку. Краситель отфильтровывают и сушат при 70°.

Выход 8—10-кратный по нитриту.

Синий для нитрона

Мол. м. 406,4



Получение 2-амино-6-метоксибензтиазола

В трехгорлую колбу емкостью 800—900 мл, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, загружают 12,4 г

(0,1 моль) *n*-анизидина, 150 мл ледяной уксусной кислоты и 30 г (0,36 моль) роданистого натрия. Смесь размешивают до полного растворения твердых продуктов и приливают к ней раствор 40 г (0,3 моль) хлорной меди в 80—90 мл спирта. Раствор нагревают до 70° и размешивают при этой температуре 30—40 мин. Затем температуру поднимают до 100° и прибавляют к раствору 250 мл горячей (70—80°) 15%-ной соляной кислоты. Осадок серы отфильтровывают и промывают на фильтре водой. Фильтрат с промывными водами переносят в стакан и, хорошо размешивая, нейтрализуют содой. Выделившийся осадок аминотоксibenзтиазола отфильтровывают и промывают водой до pH < 11 (до отрицательной реакции на тиазоловую бумажку).

Сушат продукт в вакуум-сушильном шкафу при 30—40°.

Получение красителя

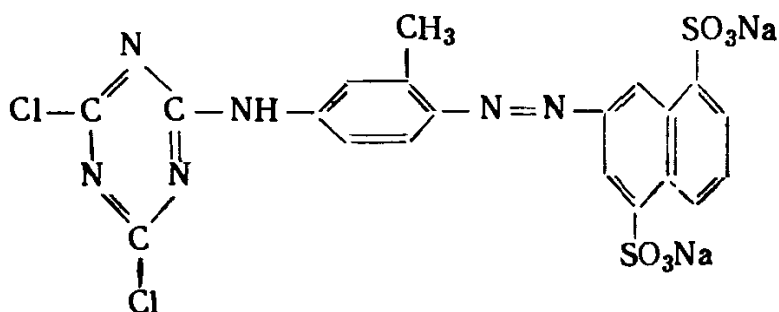
В стакане для диазотирования емкостью 0,5 л растворяют 9 г (0,05 моль) 2-амино-6-метоксибензтиазола в 150 мл 65%-уксусной кислоты с добавлением 5,5 мл концентрированной соляной кислоты. Аминосоединение диазотируют нитрозилсерной кислотой, полученной из 3,5 г (0,05 моль) нитрита натрия (получение нитрозилсерной кислоты см. стр. 156).

По окончании диазотирования при температуре не выше 5° к раствору диазосоединения добавляют по каплям раствор 9,4 г (0,05 моль) 3,7-диокситетрагидронафтохинолина. Смесь размешивают 2 ч. По окончании сочетания, интенсивно размешивая и охлаждая снаружи, массу постепенно разбавляют 150 мл воды и вводят в нее раствор соды до pH 5,2—5,4. Осадок отфильтровывают, промывают большим количеством воды и сушат при 30—40° в вакуум-сушильном шкафу.

Выход 20—21 г.

Активный золотисто-желтый КХ

Мол. м. 613,3



Диазотирование 2-нафтиламин-4,8-дисульфокислоты см. прямой синий светопроочный, стр. 206.

Получение моноазокрасителя

К суспензии диазосоединения прибавляют 20 г поваренной соли; после размешивания вносят в нее 10—15 мин 5,4 г (0,05 моль) *м*-толуидина и 10 мл 4%-ного раствора уксуснокислого натрия. Цвет при сочетании изменяется от желто-розового до красно-коричневого или коричнево-фиолетового. Смесь при комнатной температуре размешивают 8 ч и затем при той же температуре оставляют на ночь. На следующий день нагревают ее до 60—65° и размешивают до исчезновения реакции на диазосоединение (проба на вытек с Аш-кислотой).

Осадок отфильтровывают и отжимают на фильтре.

Для очистки пасту моноазокрасителя небольшими порциями вносят в стакан с мешалкой и термометром в 100 мл воды. Смесь нагревают до 40—50° и размешивают при этой температуре до получения однородной суспензии. Затем небольшими порциями вносят в нее соду до полного растворения красителя. Среда должна оставаться нейтральной или слабощелочной (рН 7—7,5).

Ацилирование

Полученный раствор моноазокрасителя переносят в трехгорлую колбу емкостью 300 мл, снабженную мешалкой и термометром. Раствор охлаждают ледяной водой до 0—2°, прибавляют к нему 10 мл 1%-ного раствора препарата ОС-20 и, интенсивно размешивая, вносят в него 11,3 г (0,024 моль) тонкого порошка хлористого цианура. Для связывания выделяющегося при этом хлористого водорода прибавляют раствор соды с такой скоростью, чтобы в начале реакции рН был 5,5 и к концу реакции повысился до 7. Наиболее удобно процесс ацилирования контролировать рН-метром или потенциометром.

Ацилирование при 2—4° ведут 1,5—2 ч. По окончании реакции раствор отфильтровывают от не вошедшего в реакцию хлористого цианура; краситель из фильтрата при 3—7° высаливают поваренной солью, добавляя ее в количестве 70—85 г. Осадок отфильтровывают и тщательно отжимают на фильтре.

Получение красителя

Пасту красителя тщательно растирают в фарфоровой ступке и смешивают с 0,8—1 г мочевины до получения однородной массы. Затем ее переносят в фарфоровую чашку или чашку Петри и сушат в вакуум-сушильном шкафу до постоянного веса при 70° и остаточном давлении 80—120 мм рт. ст. (13—15 ч). Далее краситель измельчают в ступке и просеивают через сито № 20.

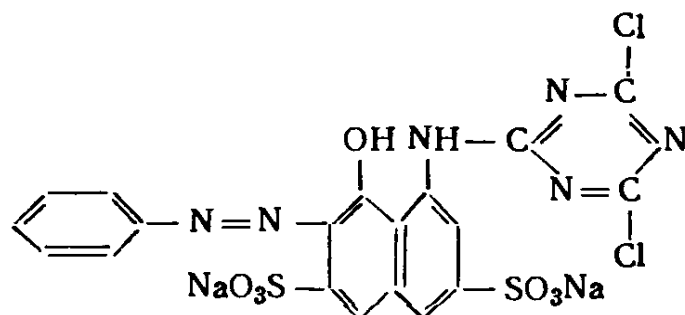
Выход 8—10 г типового красителя.

Обезвреживание остатков хлористого цианура

Осадок хлористого цианура переносят в колбу или стакан с 1%-ным раствором едкого натра и нагревают 2 ч при температуре около 100°. Горячим раствором щелочи указанной концентрации промывают воронку и другую посуду, в которой находился хлористый цианур. Все это надо делать в вытяжном шкафу.

Активный ярко-красный 8X

Мол. м. 615,3



Диазотирование анилина см. прямой ярко-оранжевый, стр. 192.

Получение моноазокрасителя

В фарфоровом стакане для сочетания емкостью 500 мл растворяют при небольшом нагревании 20 г 85%-ной, или соответствующее количество другой концентрации, Аш-кислоты (17,1 г, или 0,05 моль, однатриевой соли 1-амино-8-нафтол-3,6-дисульфокислоты) в 100 мл воды, содержащей небольшое количество соды. Раствор охлаждают льдом до 0—2°; при этой температуре к нему 25—30 мин прибавляют по каплям раствор диазобензола и продолжают размешивать. Через час массу нагревают до 60°, размешивают 10—15 мин и высаливают моноазокраситель 3 ч 15—20 г поваренной соли. Осадок отфильтровывают и тщательно отжимают на фильтре. Содержание красителя в пасте определяют ванадиевым методом.

Ацилирование

В трехгорлую колбу емкостью 700 мл, снабженную мешалкой и термометром, загружают пасту моноазокрасителя в количестве, соответствующем 0,02 моль чистого продукта, 350 мл воды и 20 мл 1%-ного раствора препарата ОС-20. Суспензию, размешивая, охлаждают до 0—2°. Затем в нее, интенсивно размешивая, вносят тонкий порошок 4,5 г (0,024 моль) хлористого цианура. Ацилирование моноазокрасителя ведут при 3—4° и рН 6—7, прибавляя в процессе реакции раствор соды (см. получение активного золотисто-желтого КХ, стр. 171).

По окончании ацилирования (что устанавливают по постоянному, неизменяющемуся значению рН среды) массу выдерживают

20—30 мин и затем отфильтровывают от избытка хлористого цианура. Краситель из раствора при 3—4° высаливают 60—65 г поваренной соли. Осадок отфильтровывают и отжимают на фильтре.

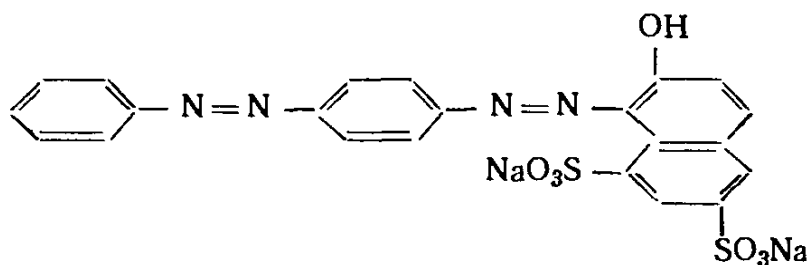
Для получения красителя в товарной форме пасту в ступке смешивают с 1,2 г (0,02 моль) мочевины, переносят в фарфоровую чашку или чашку Петри и сушат при 70—80° в вакуум-сушильном шкафу (80—100 мм рт. ст.). Краситель в ступке растирают и просеивают через сито № 20.

Выход 5—6 г типового красителя.

ДИСАЗОКРАСИТЕЛИ

Кислотный красный 2Ж

Мол. м. 556,3



Диазотирование аминоазобензола

В стакан для диазотирования емкостью 0,5 л загружают 100 мл воды, 9,9 г (0,05 моль) аминоазобензола и 25 мл концентрированной соляной кислоты. Смесь охлаждают льдом до 0° и к ней, хорошо размешивая, в течение получаса прибавляют по каплям раствор 3,5 г (0,05 моль) нитрита натрия в 10 мл воды. Температуру при диазотировании поддерживают около 0°. К концу реакции проба на иод-крахмальную бумажку должна показывать небольшой избыток свободной азотистой кислоты.

По окончании диазотирования в реакционную массу вливают воду до объема примерно 270 мл и фильтруют. К фильтрату прибавляют 80 г поваренной соли, смесь размешивают 1—2 ч и оставляют на ночь. На следующий день осадок солянокислого азобензолдиазония отфильтровывают; пасту диазония размешивают с 85 мл воды и 30 г льда. Среда при этом должна быть кислой (рН 2—3), а нитрит в избытке!

Сочетание

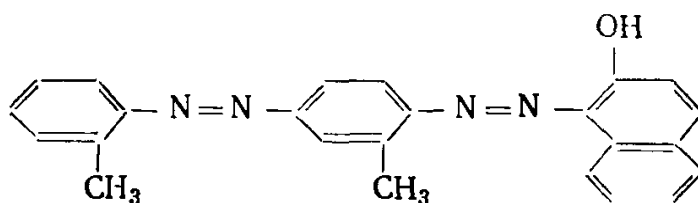
В стакане для сочетания емкостью 1 л растворяют при 30° 22,4 г 85%-ной, или соответствующее количество другой концентрации, Г-соли (19 г, или 0,05 моль, двукальевой соли 2-нафтол-6,8-дисульфокислоты) в 200 мл 5%-ного раствора соды. Полученный раствор Г-соли охлаждают до 0°, внося в него лед. В течение часа

хорошо размешивая, вливают в раствор суспензию диазосоставляющей. После этого вносят в смесь 10 мл 40%-ного раствора алюминиевых квасцов. Бриллиантовая желтая бумажка должна показывать щелочную реакцию, а проба с диазобензолом — избыток Г-соли. Смесь размешивают еще 1 ч, после чего нагревают ее до 70° и в течение 30 мин, размешивая, добавляют к ней поваренную соль до получения 6—7%-ного ее раствора. По охлаждении раствора до комнатной температуры выпавший осадок красителя отфильтровывают и сушат при 60°.

Выход 8—9-кратный по нитриту.

Жировой темно-красный

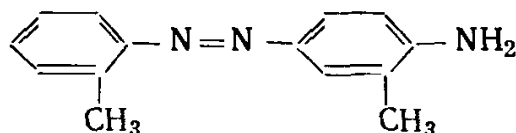
Мол. м. 380,4



Дiazotирование *o*-толуидина

В стакане для diazotирования емкостью 200 мл при температуре не выше 20—25° смешивают 21,4 г (0,2 моль) *o*-толуидина с 10,5 мл (3,65 г, или 0,1 моль, HCl) 30%-ной соляной кислоты, или соответствующее количество ее другой концентрации. Смесь охлаждают льдом до 10° и diazотируют 7 г (0,1 моль) нитрита натрия, прибавляя его в виде 30%-ного раствора. Температура при diazотировании не должна подниматься выше 15—18°.

Перегруппировка — получение аминоазотолуола



После прибавления всего количества нитрита массу нагревают до 35° и размешивают при этой температуре 4 ч. Затем ее охлаждают до 25—28°, вливают в нее 6 мл концентрированной соляной кислоты и воду до объема 100 мл. Выделившийся аминоазотолуол отфильтровывают, промывают теплой водой (60—65°) и сушат на воздухе.

Выход 18 г (80% от теоретического). Т. пл. 95—97°.

Дiazotирование аминоазотолуола

В фарфоровой ступке тщательно затирают 11,3 г (0,05 моль) аминоазотолуола с 25 мл 8%-ной соляной кислоты. Суспензию пере-

носят в стакан для диазотирования емкостью 250—300 мл, прибавляют к ней 100 мл воды и охлаждают льдом до 0—2°. Диазотируют амин при этой температуре 3,5 г (0,05 моль) нитрита натрия в виде 30%-ного раствора. Во время диазотирования иодкрахмальная бумажка должна показывать ясный избыток азотистой кислоты, рН среды 2—3.

По добавлении всего количества нитрита смесь размешивают еще час. К концу диазотирования температура поднимается до 7—8°.

Сочетание

В химическом стакане или колбочке, слабо нагревая, растворяют 7,2 г (0,05 моль) β-нафтола в 50 мл 4,5%-ного раствора едкого натра. Раствор переносят в стакан для сочетания емкостью 1 л, прибавляют к нему 6 г соды и охлаждают его льдом до 0—2°. Хорошо размешивая, 1 ч вливают в стакан диазораствор. Температура не должна подниматься выше 4—5°.

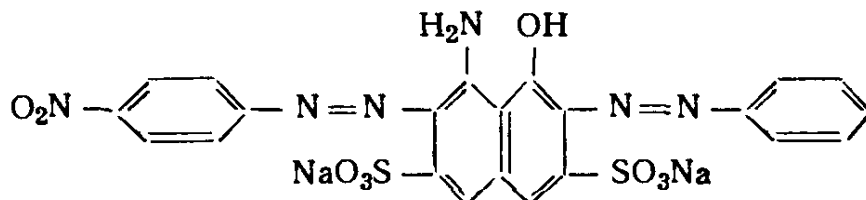
Сочетание ведут до тех пор, пока в вытеке пробы с Аш-кислотой не будет обнаруживаться диазосоединение. Проба с диазобензолом должна показывать избыток β-нафтола; среда кислая.

По окончании сочетания объем реакционной массы доводят до 500 мл. Краситель отфильтровывают и промывают водой до нейтральной реакции. Сушат продукт при 50°.

Выход 4—5-кратный по нитриту.

Кислотный сине-черный

Мол. м. 616,3



Диазотирование *n*-нитроанилина см. дисперсный алый Ж, стр. 155.

Приготовление раствора Аш-кислоты

Не ранее чем за 2 ч до сочетания в колбе Эрленмейера или стакане при комнатной температуре растворяют 22 г 77%-ной Аш-кислоты (17 г, или 0,05 моль, чистого продукта), или соответствующее количество другой ее концентрации, в 100 мл воды. При этом добавляют соду в таком количестве, чтобы Аш-кислота полностью растворилась. Лакмус должен показывать слабокислую реакцию в растворе, а бумажка № 15 (бромкрезолпурпур) приобретать зеленовато-серый цвет. Полученный раствор Аш-кислоты охлаждают до 10—12°, внося в него лед, и сразу же используют для получения красителя.

Получение моноазокрасителя

К раствору *n*-нитродиазобензола при температуре не выше 6—8° приливают по каплям 1 ч, хорошо размешивая, раствор Аш-кислоты. Когда внесут всю Аш-кислоту, смесь размешивают еще 1—2 ч. Конец сочетания определяют по отсутствию диазосоединения в пробе на вытек с щелочным раствором Аш-кислоты. Проба с *n*-нитродиазобензолом должна показывать небольшой избыток азосоставляющей.

Получение дисазокрасителя

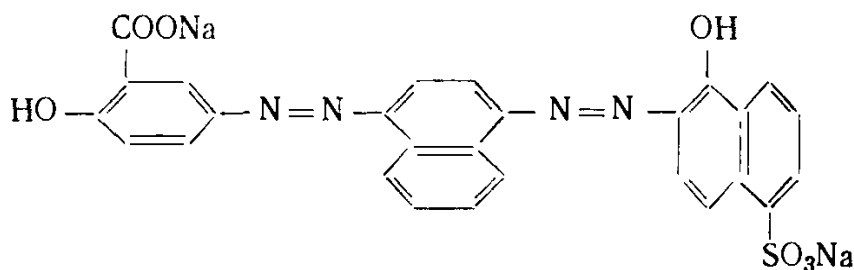
Полученный моноазокраситель подщелачивают 10 мл 40%-ного раствора едкого натра, прибавляют к нему 10 г соды и лед для снижения температуры до 2—4°. Затем, хорошо размешивая, в течение 15—25 мин приливают к моноазокрасителю раствор диазобензола, полученный из 4,6 мл анилина (см. получение кислотного ярко-оранжевого Ж, стр. 158). Сочетание ведут, размешивая 4—5 ч.

По окончании сочетания краситель высаливают, внося в реакционную массу поваренную соль до получения примерно 10%-ного ее раствора. После стояния в течение ночи краситель отфильтровывают, промывают насыщенным раствором поваренной соли и сушат при 60°.

Выход 14—16-кратный по нитриту.

Кислотный хром черный

Мол. м. 586,4



Дiazotирование аминсалициловой (5-амино-2-оксибензойной) кислоты

В стакан для диазотирования емкостью 200 мл загружают 7,6 г (0,05 моль) аминсалициловой кислоты, 25 мл воды и 10 мл концентрированной соляной кислоты. Смесь размешивают 15—20 мин, затем охлаждают льдом до 5° и 10—15 мин добавляют к ней 3,5 г (0,05 моль) нитрита натрия в виде 30%-ного раствора. Для полного диазотирования продолжают размешивать еще 2 ч, проверяя кислотность среды и наличие избытка нитрита. К концу диазотирования при наличии кислой реакции должен быть заметный избыток нитрита. Температура не должна подниматься выше 10°.

Приготовление раствора α -нафтиламина

В колбе Эрленмейера или в круглодонной колбе емкостью 200—250 мл смешивают 7,2 г (0,05 моль) α -нафтиламина с 25 мл 15%-ной соляной кислоты. Смесь нагревают до 70—80° и выдерживают при этой температуре 15—20 мин. Затем приливают к ней 110 мл горячей воды и нагревают смесь столько, чтобы соль амина растворилась. Полученный прозрачный раствор охлаждают водой из-под крана и переливают в стакан для сочетания емкостью 1 л. Колбу споласкивают водой и вносят в тот же стакан, раствор охлаждают льдом до 15—20°.

Получение моноазокрасителя

К охлажденному раствору α -нафтиламина, хорошо размешивая, 30—40 мин прибавляют диазосоединение. Температура не должна подниматься выше 23—24°. Когда выльют весь диазосоединение, в реакционную массу 1 ч добавляют небольшими порциями соду до pH 4,5—5, чтобы конго-бумажка перестала показывать кислую реакцию, а лакмус еще показывал бы слабокислую реакцию. Смесь размешивают 1—2 ч и оставляют на ночь. На следующий день определяют конец сочетания. Реакцию считают оконченной, если в вытеке пробы с *m*-толуилендиамином отсутствует диазосалициловая кислота при наличии небольшого избытка α -нафтиламина. Избыток α -нафтиламина определяют реакцией с *n*-нитродиазобензолом, для чего каплю реакционной массы наносят на кучку порошка ацетата натрия; в бесцветном вытеке определяют азосоставляющую.

Диазотирование моноазокрасителя

К содержащей моноазокраситель реакционной массе добавляют 3 г едкого натра в виде 35—40%-ного раствора и 30 г поваренной соли. Массу как можно быстрее охлаждают до 5°, добавляя в нее лед. Затем вносят в массу 30 мл концентрированной соляной кислоты и сразу всыпают в нее 3,8 г (0,055 моль) сухого нитрита натрия. Размешивают при температуре не выше 10° в течение 2 ч, следя за тем, чтобы среда все время оставалась кислой (pH около 3). Нитрит к концу диазотирования должен быть в избытке (пробе на иодкрахмальную бумажку).

Сочетание с 1,5-нафтолсульфокислотой

13 г 95%-ной, или соответствующее количество другой концентрации, азуриновой кислоты (12,3 г, или 0,05 моль, натриевой соли 1,5-нафтолсульфокислоты) и 4,4 г соды растворяют в 100 мл воды в стакане для сочетания емкостью 1 л. Реакция раствора при этом должна быть щелочной на лакмус. Раствор добавлением

льда охлаждают до 1—2°. Вносят в него еще 15 г соды и лед. Хорошо размешивая, полученный раствор 1 ч вливают в раствор 4-диа-зонафталин-(1-азо-1')-4'-окси-3'-бензойной кислоты. Температура при сочетании не должна подниматься выше 2°.

Бриллиантовая желтая бумажка должна показывать щелочную реакцию, а проба на вытек с *n*-нитродиазобензолом — ясный избыток 1,5-нафтолсульфокислоты. После приливания всего количества диазораствора смесь продолжают размешивать еще 3 ч.

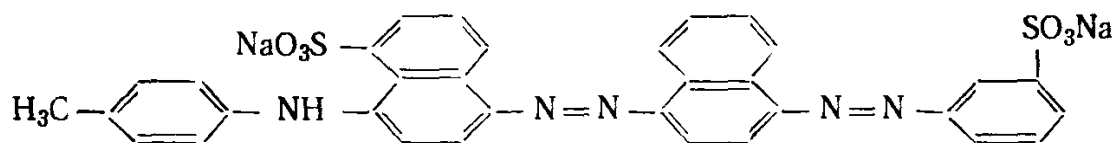
Выделение красителя

Реакционную массу после сочетания нагревают до 40°. Хорошо размешивая, приливают к ней по каплям 10—12 мл концентрированной серной кислоты до кислой реакции на лакмус. При подкислении происходит сильное вспенивание. Затем в массу загружают 120 г поваренной соли и нагревают до 80°. После размешивания в течение часа массе дают остыть до комнатной температуры. Краситель отфильтровывают и сушат при 60°.

Выход 15—17-кратный по нитриту.

Кислотный синий К

Мол. м. 695,5



Дiazotирование метаниловой кислоты

В стакане для diazotирования емкостью 300 мл растворяют в 100 мл 5%-ного раствора соляной кислоты 9,7 г 90%-ной или соответствующее количество другой концентрации, технической метаниловой кислоты, что отвечает 8,7 г (0,05 моль) 100%-ного продукта. Раствор охлаждают льдом до 8—10° и diazотируют, хорошо размешивая, 1 ч 3,5 г (0,05 моль) нитрита натрия в виде 30%-ного раствора.

Температура при diazотировании не должна подниматься выше 10—12°. Реакция среды все время должна оставаться кислой на конго-бумажку. К концу diazотирования нитрит должен быть в избытке (проба на иодкрахмальную бумажку).

Сочетание с α-нафтиламином

Диазораствор переносят в стакан для сочетания емкостью 1 л. Загружают в него 75 г льда и тонкой струей, хорошо размешивая, приливают раствор, содержащий 7,4 г (0,052 моль) α-нафтиламина (приготовление его см. кислотный хром черный, стр. 177).

Температуру при сочетании поддерживают около 15—18°. Когда внесут весь α -нафтиламин, что длится 10—15 мин, смесь перемешивают 3—4 ч до исчезновения реакции на диазопродукт. К концу сочетания α -нафтиламин должен быть в избытке (определение см. стр. 178). Конго-бумажка все время должна показывать кислую реакцию.

Моноазокраситель выпадает в осадок полностью. Вытек чистый.

Диазотирование моноазокрасителя

В моноазокраситель вливают, размешивая, 40%-ный раствор едкого натра до щелочной реакции на бриллиантовую желтую бумажку. Моноазокраситель при этом растворяется. Раствор охлаждают льдом до 10°, прибавляют к нему 1 г сухого нитрита натрия и 60 г поваренной соли. Краситель выпадает в осадок. Вытек окрашивается в светло-оранжевый цвет.

К суспензии моноазокрасителя быстро добавляют 30 мл охлажденного до 10° 30%-ного раствора серной кислоты и затем 10—15 мин маленькими порциями — 3 г сухого нитрита натрия. Быстрое прибавление нитрита ведет к сильному выделению окислов азота, а медленное ухудшает диазотирование. Массу размешивают 5 ч, следя за тем, чтобы среда во время диазотирования оставалась кислой. К концу диазотирования должен быть избыток нитрита. Температура не должна подниматься выше 16—18°.

Выпавший при диазотировании светло-коричневый осадок отфильтровывают. Пасту диазосоединения снимают с фильтра и при 10—12° смешивают с 75 мл воды до образования тонкой суспензии. Реакция суспензии должна оставаться кислой на конго-бумажку и показывать небольшой избыток нитрита (проба на иодкрахмальную бумажку).

Сочетание с толилперикислотой

В стакане для сочетания емкостью 1 л при 10—15° растворяют 20 г 77,5%-ной (15,7 г или 0,05 моль, чистого продукта), или соответствующее количество другой концентрации, технической толилперикислоты в 250 мл 1%-ного раствора соды. В раствор вносят 0,5—1 мл уксусной кислоты до кислой реакции на лакмус, охлаждают его льдом до 12° и загружают в него 10 г уксуснокислого натрия. Затем в течение 1 ч приливают к нему суспензию диазопродукта и при 13—15° размешивают 2 ч.

Среда должна оставаться кислой на лакмус.

Краситель полностью переходит в раствор. К концу сочетания должно отсутствовать диазосоединение. Проба на вытек красителя, обработанного уксуснокислым натрием, с *n*-нитродиазонбензолом должна иметь ясный избыток толилперикислоты.

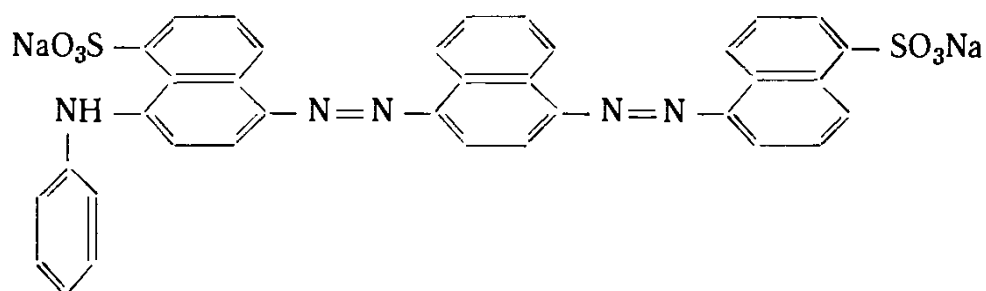
Высаливание красителя

Массу нагревают до 70° и при этой температуре прибавляют к ней 100 г поваренной соли. Раствор подщелачивают 5 г едкого натра до щелочной реакции на бриллиантовую желтую бумажку. Осадок красителя отфильтровывают при 60—65° (при более низкой температуре фильтрование затрудняется). Сушат его при 60°. Выход 14—16-кратный по нитриту.

Примечание. Если берут магниевую соль толилперикислоты, то, обрабатывая содой, переводят ее в натриевую соль.

Кислотный черный С

Мол. м. 731,5



Дiazотирование 1,5-нафтиламинсульфо­кислоты

В химическом стакане или колбочке емкостью 300 мл, немного нагревая, растворяют в 100 мл воды 13,5 г 83%-ной, или соответствующее количество другой концентрации, технической 1,5-нафтиламинсульфо­кислоты (11,2 г, или 0,05 моль, чистого продукта). К воде предварительно добавляют 3,5 г соды. Охладив водой из-под крана раствор, вносят в него 3,5 г (0,05 моль) нитрита натрия.

Одновременно в стакане для diaзотирования емкостью 0,5 л растворяют 15 мл концентрированной соляной кислоты в 50 мл воды. К раствору кислоты добавляют 50 г льда и, хорошо размешивая, приливают раствор 1,5-нафтиламинсульфо­кислоты. Температура не должна подниматься выше 10—15°. По окончании смешивания растворов смесь размешивают еще час.

Во время diaзотирования реакция должна оставаться кислой. К концу реакции нитрит должен быть в избытке (проба с иодкрахмальной бумажкой).

Сочетание с α-нафтиламином

Перед сочетанием по методике, описанной выше (см. получение лака бордо СК, стр. 165), растворяют 7,2 г (0,05 моль) α-нафтил-

амин в соляной кислоте. Раствор охлаждают водой из-под крана до 50° и тонкой струей, хорошо размешивая, вливают в охлажденный до 10° диазораствор. К концу сочетания следят за тем, чтобы в растворе не было большого избытка α -нафтиламина. Прибавление его заканчивают, когда проба покажет отсутствие диазосоединения. Сочетание ведут при температуре не выше 15—18°; охлаждают раствор, внося в него лед.

После трехчасового размешивания сочетание считают оконченным. Кислоту частично нейтрализуют 10 мл 40%-ного раствора едкого натра до pH 4,5—5 (лакмус должен показывать кислую реакцию); щелочная реакция недопустима. Затем к реакционной массе прибавляют 3 г уксуснокислого натрия. После часового размешивания массу обрабатывают содой до pH 7,5—8.

Для выделения моноазокрасителя в раствор вносят 30 г тонко измельченной поваренной соли; смесь размешивают 15—20 мин. Осадок отфильтровывают и тщательно отжимают.

Диазотирование моноазокрасителя

В стакане для диазотирования емкостью 0,5 л пасту красителя суспендируют в 250 мл воды; добавляют к ней 4,2 г (0,07 моль) нитрита натрия и 45 г поваренной соли. Суспензию, хорошо размешивая, выливают в стакан с 35 мл 40%-ной серной кислоты и 30 г льда. Температура не должна подниматься выше 6—8°.

После часового размешивания при этой температуре диазомоноазокраситель отфильтровывают.

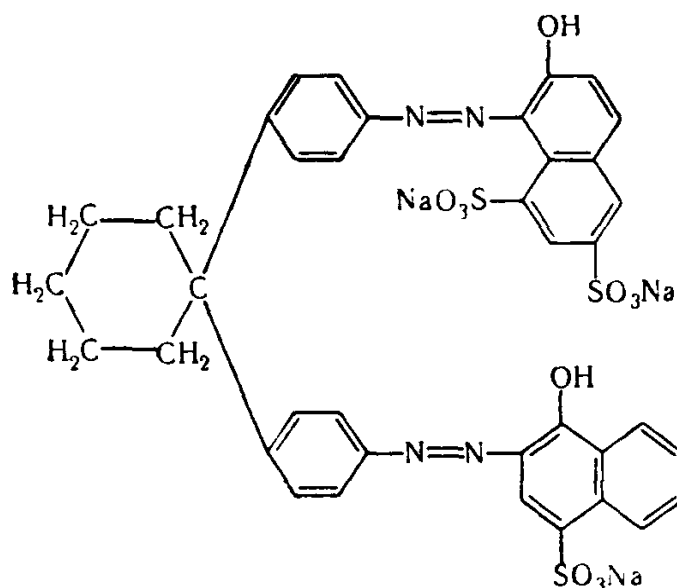
Сочетание с фенилперикислотой

Пасту диазопродукта размешивают в 125 мл воды, 75 г льда и 3,5 г уксуснокислого натрия.

Одновременно в фарфоровом стакане для сочетания емкостью 0,5 л растворяют фенилперикислоту (приготовление ее раствора см. стр. 169). Раствор охлаждают льдом до 5°. Тонкой струей, хорошо размешивая, вливают в него суспензию диазомоноазокрасителя. Образующийся при этом краситель находится в растворе. К концу сочетания реакция среды кислая на лакмус (pH 4,5—5), а проба на вытек с *n*-нитродиазобензолом должна показывать ясный избыток фенилперикислоты. Температура сочетания должна быть не выше 15°.

После 5-часового размешивания реакционную массу охлаждают до 5° и нейтрализуют 20—30%-ным раствором едкого натра (pH 7—8). При этой температуре размешивают еще 2 ч. Краситель высаливают 100 г поваренной соли, отфильтровывают и сушат при 60°.

Выход 15—17-кратный по нитриту.



*Дiazотирование
4'4''-диаминодифенил-1,1-циклогексана*

В фарфоровом стакане для диазотирования емкостью 200 мл при 50—60° растворяют 13,3 г (0,05 моль) 4',4''-диаминодифенил-1,1-циклогексана в 50 мл воды и 15 мл 27—30%-ной соляной кислоты. Раствор охлаждают льдом до 0—1° и диазотируют при этой температуре 7 г (0,1 моль) нитрита натрия в виде 30%-ного раствора. Диазотирование длится около 1 ч. К концу реакции проба на иод-крахмальную бумажку должна показать небольшой избыток нитрита.

Сочетание

В стакане для сочетания емкостью 0,5 л растворяют 25,9 г 85%-ной, или соответствующее количество другой концентрации, технической Г-соли (22,8 г, или 0,06 моль, двукальевой соли 2-нафтол-6,8-дисульфокислоты) в 40 мл 20%-ного раствора соды. Раствор охлаждают льдом до 0° и в течение 10—15 мин, хорошо размешивая, вливают в него диазораствор, к которому непосредственно перед сочетанием добавлено 4 г соды. После 20-минутного размешивания раствор вновь охлаждают до 0°, внося в него лед, и приливают к нему раствор 12 г 93%-ной (11,2 г, или 0,05 моль, чистого продукта) 1,4-нафтолсульфокислоты в 80 мл 10%-ного раствора соды. Смесь размешивают 2 ч и оставляют стоять на ночь.

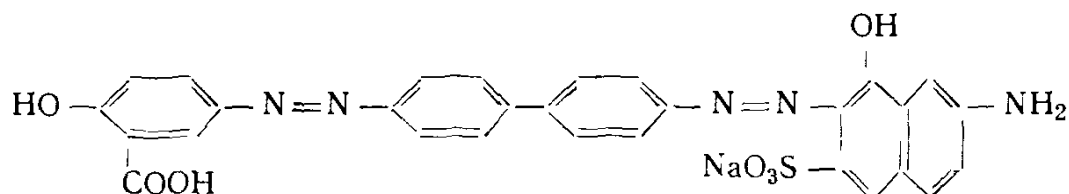
На следующий день реакционную массу нагревают до 90°, добавляют к ней 0,5—0,8 г активированного угля и фильтруют. Еще горячий фильтрат подкисляют соляной кислотой до pH 4,5—5 (проба на лакмус). Краситель высаливают поваренной солью, кото-

рой берут столько, чтобы в растворе ее содержалось около 20%. По охлаждении раствора до комнатной температуры краситель отфильтровывают и сушат при 90—95°.

Выход 8-кратный по нитриту.

Прямой коричневый КХ

Мол. м. 627,4



Диазотирование бензидина

В толстостенном стакане для сочетания емкостью 0,5 л растворяют в 200 мл воды солянокислую соль бензидина из расчета 9,2 г (0,05 моль) основания бензидина. Раствор подкисляют 30 мл 35%-ной соляной кислоты, охлаждают до 0°, внося в него лед (примерно 100 г), и диазотируют 7 г (0,1 моль) нитрита натрия в виде 30%-ного раствора. После 3—4-часового размешивания при температуре не выше 5° диазораствор частично нейтрализуют 20%-ным раствором соды до рН 4,2—4,5 и охлаждают льдом до 0°.

Примечание. Бензидинсульфат диазотируется в виде суспензии его в 3—4%-ной соляной кислоте (см. получение прямого черного З, стр. 202).

Сочетание бисдиазосоединения с салициловой кислотой

В охлажденный до 0° бисдиазобифенил вливают в один прием, хорошо размешивая, также охлажденный до 0° раствор 7,5 г (0,05 моль + 10%) салициловой кислоты в 150 мл 30%-ного раствора соды. В процессе сочетания температуру поддерживают около 0°. Реакция среды должна быть щелочной, вытек — бесцветный, осадок — желтого цвета. Сочетание оканчивается через 15—20 мин. О конце процесса судят по отрицательной реакции с β-нафтолом.

Второе сочетание

В толстостенном стакане для сочетания емкостью 1 л растворяют в 100 мл воды 14 г 86%-ной, или соответствующее количество другой концентрации, γ-кислоты (12 г, или 0,05 моль 2,8,6-аминонафтолсульфокислоты). Одновременно с γ-кислотой вносят в стакан соду, так чтобы лакмус показывал нейтральную реакцию. Раствор охлаждают льдом до 5°. Хорошо размешивая, быстро вливают в него раствор промежуточного соединения, полученного сочетанием бис-

дiazобифенила с салициловой кислотой. Температура при сочетании не должна подниматься выше 5°. При сочетании среда все время должна оставаться щелочной (pH 9,5—10) (проба на бриллиантовую желтую бумажку).

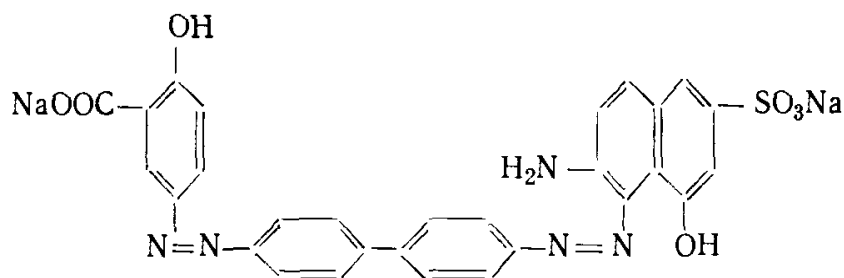
Высаливание

После 20-минутного размешивания в реакционную массу вносят поваренную соль — столько, чтобы получился 5%-ный ее раствор. Смесь продолжают размешивать еще 2—3 ч. Затем раствор нагревают до 40° и фильтруют горячим. Осадок на фильтре промывают два раза 10%-ным раствором поваренной соли. Сушат краситель при 60°.

Выход 10—12-кратный по нитриту.

Прямой красный X

Мол. м. 627,4



Бисдiazотирование бензидина и сочетание бисдiazобифенила с салициловой кислотой см. прямой коричневый КХ, стр. 184.

Сочетание 4'-дiazобифенил-(1-азо-1')-4''-оксибензойной кислоты-(3'') с 2,8-аминонафтол-6-сульфо кислотой

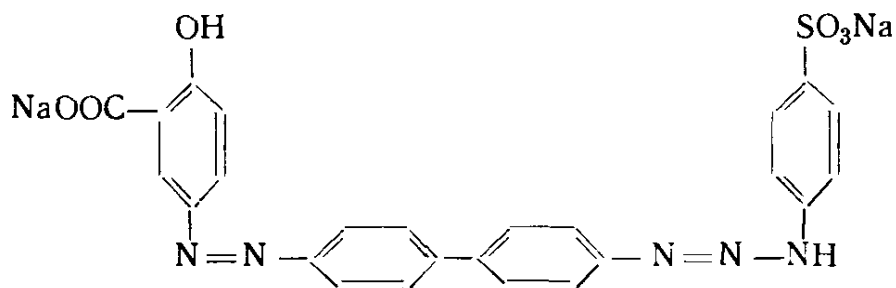
Как только закончится одностороннее сочетание бисдiazобифенила с салициловой кислотой и раствор β-нафтола не будет обнаруживать присутствия бисдiazосоединения, в реакционную массу вносят соляную кислоту до pH 4,5—5 (проба на лакмус) медленно, хорошо размешивая, вливают раствор второй азосоставляющей. Готовят этот раствор из 15,1 г 86%-ной γ-кислоты (13 г, или 0,05 моль + 8%, чистого продукта) и 250 мл воды. При этом добавляют сначала соду до нейтральной реакции, затем 10 г уксуснокислого натрия и соляную кислоту до кислой реакции (pH 4,5—5).

После 3—4-часового размешивания при 15° раствор нагревают до 90°, добавляют в него соду до pH 9,5—10 и высаливают краситель поваренной солью. Соли берут столько, чтобы получился 4%-ный ее раствор. Краситель отфильтровывают и сушат в вакууме при 95°.

Выход 6—7-кратный по нитриту.

Прямой желтый ЖХ

Мол. м. 561,4



Бисдiazотирование бензидина и сочетание diaзосоединения с салициловой кислотой см. прямой коричневый КХ, стр. 184.

Сочетание с сульфаниловой кислотой

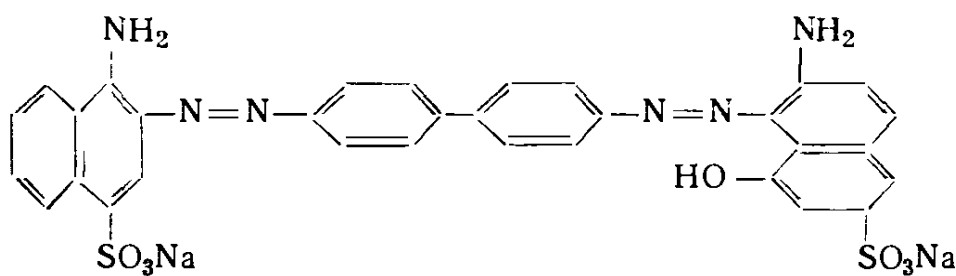
В охлажденный до 0° раствор продукта сочетания бисдiazобифенила с салициловой кислотой быстро вливают, размешивая, раствор 11,6 г (0,05 моль) $n\text{-H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (сульфанилат натрия) в 50 мл воды. Как только внесут азосоставляющую, сразу же прибавляют 11 г соды и продолжают размешивать. После трехчасового размешивания при 18—20° массу нагревают до 40° и размешивают при этой температуре еще 1—2 ч. В процессе сочетания среда должна оставаться щелочной ($\text{pH} > 9,5$). При этом возможно загустевание массы и изменение цвета.

Высаливают краситель при 30—40° 40 г поваренной соли; вытек пробы должен быть почти бесцветным или слабоокрашенным. Краситель отфильтровывают при 30—40° и сушат в вакууме при 40—50°.

Выход 9—12-кратный по нитриту.

Прямой бордо

Мол. м. 712,5



Бисдiazотирование бензидина см. прямой коричневый КХ, стр. 184.

Растворение нафтионата и γ -кислоты

13,2 г 99%-ного (0,05 моль) нафтионата натрия растворяют при 30° в 100 мл воды. Объем раствора доводят до 400 мл, добавляя воду, и охлаждают до 18—20°.

Приготовление раствора γ -кислоты см. прямой ¹коричневый КХ стр. 184. Непосредственно перед сочетанием в раствор γ -кислоты вносят уксусную кислоту до слабокислой реакции на лакмус.

Сочетание

Раствор бисдiazобифенила, полученного из 9,2 г (0,05 моль) бензидина, загружают в фарфоровый стакан для сочетания емкостью 1 л, добавляют туда 1 мл уксусной кислоты и сразу же, размешивая, приливают раствор нафтионата. Уже через несколько минут проба с кислым раствором Аш-кислоты и *n*-нитродиазобензолом показывает отсутствие диазосоединения и слабый избыток нафтионата. Среда кислая на лакмус.

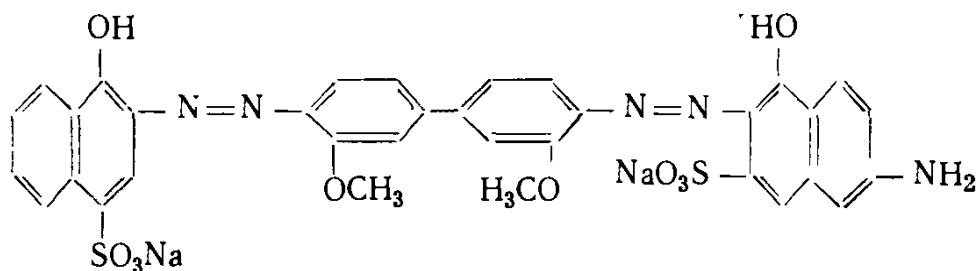
Примечание. Кислый раствор Аш-кислоты готовят, растворяя технический продукт в растворе соды и внося в него уксусную кислоту до кислой реакции на лакмусовую бумажку. Бромкрезолпурпур (бумажка № 15) должен окрашиваться в зеленовато-серый цвет. Такой раствор Аш-кислоты готовят непосредственно перед использованием его в сочетании.

Вслед за первым сочетанием в реакционную массу вливают раствор γ -кислоты и размешивают 10 ч при 25—40°. Можно после 2—3-часового размешивания оставить массу на ночь. На следующий день температуру повышают до 70° и размешивают еще 2 ч. По окончании сочетания в реакционную массу при 70° добавляют 12 г соды до щелочной реакции на бриллиантовую желтую бумажку и 180 г поваренной соли до получения светло-желтого вытека. Краситель фильтруют и сушат при 50—60°.

Выход 9—11-кратный по нитриту.

Прямой синий КМ

Мол. м. 773,5



Бисдiazотирование дианизидина

В стакане для diaзотирования емкостью 300 мл растворяют 12,2 г (0,05 моль) *o*-дианизидина в 100 мл воды и 30 мл 30%-ной соляной кислоты. Раствор охлаждают льдом до 0° и diaзотируют 1 ч 7 г (0,1 моль) нитрита натрия в виде 30%-ного раствора. При diaзотировании не допускают исчезновения или значительного избытка

нитрита. К концу процесса должен быть слабый избыток нитрита и кислая реакция на конго-бумажку. Температуру при диазотировании держат не выше 3°.

Приготовление растворов И-кислоты и 1,4-нафтолсульфокислоты

Растворы И-кислоты и 1,4-нафтолсульфокислоты готовят непосредственно перед сочетанием.

15 г 80%-ной, или соответствующее количество другой концентрации, технической И-кислоты (12 г, или 0,05 моль, 2,7-аминонафтол-5-сульфокислоты) растворяют при комнатной температуре в 40 мл 5%-ного раствора едкого натра.

Раствор 1,4-нафтолсульфокислоты готовят, растворяя 12 г 93,5%-ной (11,2 г, или 0,05 моль, чистой) нафтолсульфокислоты в 40 мл 10%-ного раствора соды.

Сочетание

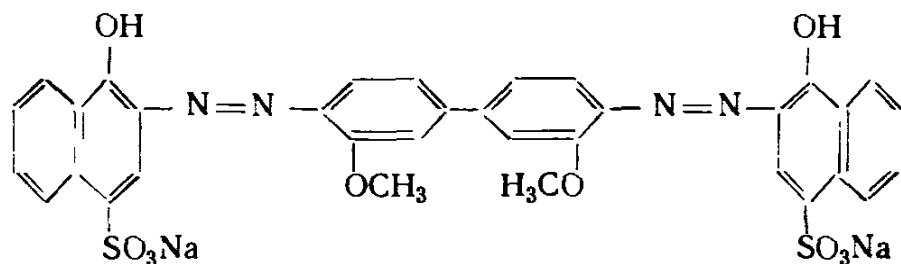
Бисдиазопроизводное переносят в толстостенный стакан для сочетания емкостью 1 л и непосредственно перед сочетанием нейтрализуют, размешивая, 20%-ным раствором соды до исчезновения кислой реакции на конго-бумажку. Раствор охлаждают льдом до 0° и вливают в него охлажденный также до 0° раствор И-кислоты. Последний вводят до тех пор, пока проба на вытек с Аш-кислотой не станет отрицательной (приготовление кислого раствора Аш-кислоты см. примечание на стр. 187). Температура сочетания 3—4°, среда щелочная на бриллиантовую желтую бумажку, время — около 15 мин.

Когда внесут всю И-кислоту, быстро вливают в стакан раствор 1,4-нафтолсульфокислоты и размешивают при 8—10° 2 ч. Избыток нафтолсульфокислоты определяют пробой на вытек с диазобензолом.

Для полноты сочетания температуру поднимают до 25—30° и размешивают еще 45 мин. Готовый продукт нагревают до 80° и высаливают 40 мин 75 г поваренной соли до чистого вытека. Краситель отфильтровывают и сушат при 50—60°.

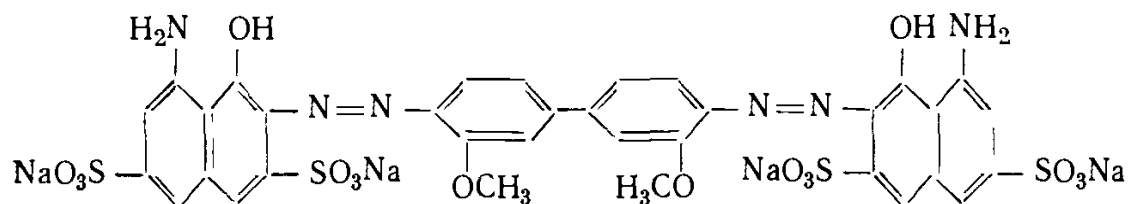
Выход 27—29-кратный по нитриту.

Сочетанием бисдиазодианизида только с 1,4-нафтолсульфокислотой получают бензазурин Ж (мол. м. 758,5):



Прямой голубой

Мол. м. 992,5



Бисдиазотирование дианизидина и подготовку бисдиазораствора к сочетанию (нейтрализацию) см. прямой синий КМ, стр. 187.

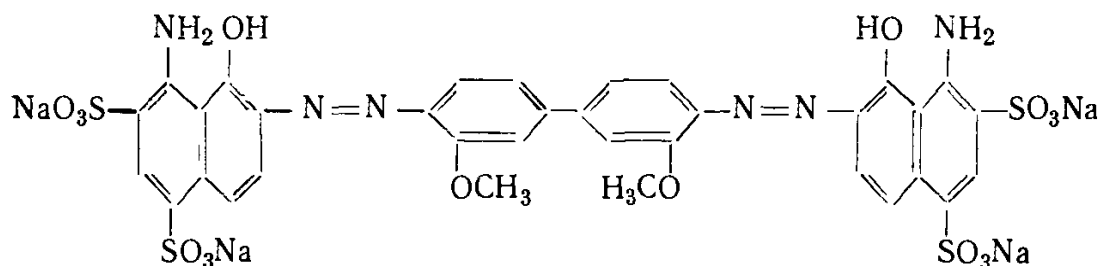
Сочетание

В стакане для сочетания емкостью 1 л растворяют в 150 мл 20%-ного раствора соды 44 г 77%-ной (34 г, или 0,1 моль, чистой) Аш-кислоты. Раствор охлаждают 100 г льда до 0°. Хорошо перемешивая, 30 мин вливают в него раствор бисдиазодиметоксибифенила. После 4-часового перемешивания при температуре не выше 4—5° массу оставляют на ночь. На следующий день ее нагревают до 80°; краситель высаливают поваренной солью. Концентрацию соли в растворе доводят до 25—30%.

Выход 35—38-кратный по нитриту.

Прямой чисто-голубой

Мол. м. 992,5



Бисдиазотирование дианизидина см. прямой синий КМ, стр. 187. Непосредственно перед сочетанием раствор бисдиазодиметоксибифенила нейтрализуют содой (стр. 188).

Растворение 1,8-аминонафтол-2,4-дисульфокислоты

В стакане для сочетания емкостью 1 л размешивают в 100 мл 4%-ного раствора едкого натра 41,2 г 85%-ной, или соответствующее количество другой концентрации, технической чикаго-СС-кислоты (35 г, или 0,11 моль, 1,8-аминонафтол-2,4-дисульфокислоты). Реакция при этом должна быть слабощелочной на лакмус (рН 8—8,2). Затем в раствор для придания определенных колористических свойств загружают 2,5 г Аш-кислоты.

Перед сочетанием к раствору добавляют 20 г соды и размешивают 15 мин.

Сочетание

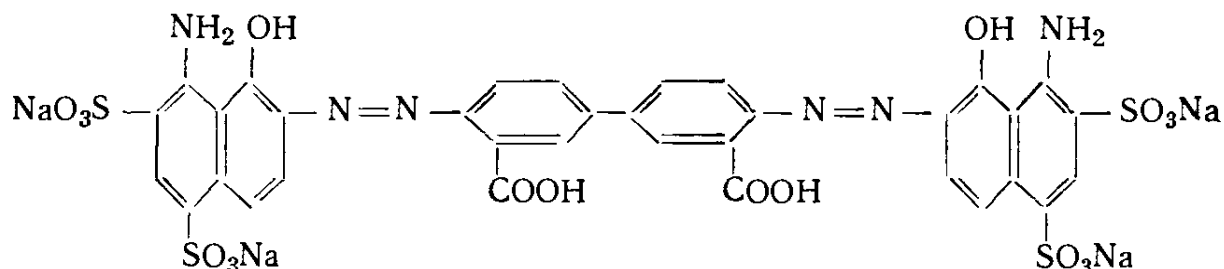
Раствор 1,8-аминонафтол-2,4-дисульфокислоты охлаждают льдом до 4—5°. Затем к нему при перемешивании приливают раствор бисдiazосоединения.

После трехчасового размешивания при 5—7° сочетание считают оконченным. При этом реакция на diaзосоединение исчезает, а азосоставляющая находится в избытке. Среда к концу сочетания должна оставаться щелочной (pH 9,5—10).

По окончании сочетания в реакционную массу добавляют 175 г поваренной соли и размешивают до полного выделения красителя (до получения чистого вытека). Краситель отфильтровывают и сушат при 60°.

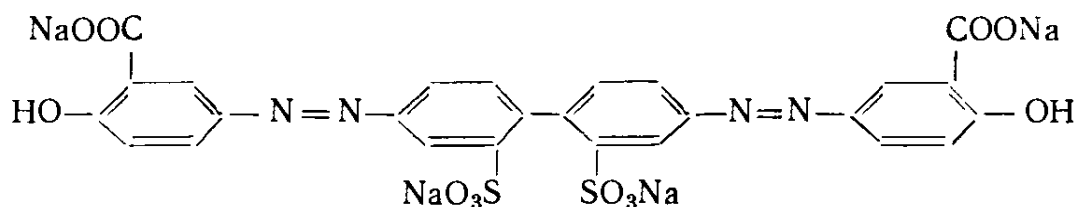
Выход 32—35-кратный по нитриту.

Примечание. При сочетании 4,4'-бисдiazобифенилдикарбоновой кислоты-(3,3') с 2 моль 1,8-аминонафтол-2,4-дисульфокислоты в условиях, указанных для прямого чисто-голубого, получается дисазокраситель, который в виде медного соединения применяется для крашения вискозного шелка в синий цвет (прямой голубой 23, мол. м. 694,5):



Протравный чисто-желтый

Мол. м. 730,4



Бисдiazотирование бензидиндисульфокислоты

В химическом стакане или колбе при 60° растворяют 19 г 91%-ной (17,2 г 100%-ной, или 0,05 моль) бензидиндисульфокислоты в 40 мл воды, содержащей 4,4 г едкого натра. К раствору добавляют 7 г (0,1 моль) нитрита натрия и охлаждают его льдом до 10—15°.

Полученный раствор при хорошем размешивании в течение часа приливают к 30 мл концентрированной соляной кислоты и 75 г измельченного льда. Температура при этом не должна подниматься выше 15°. Реакция среды должна оставаться кислой, проба на иодкрахмальную бумажку должна показывать небольшой избыток нитрита.

Сочетание

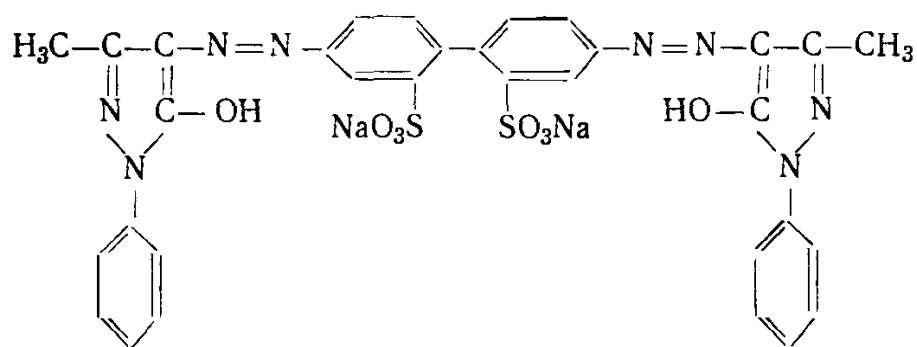
В химическом стакане при небольшом нагревании (до 30—35°) растворяют 13,8 г (0,1 моль) салициловой кислоты в 100 мл 6%-ного раствора соды. Раствор при этом должен иметь щелочную реакцию на бриллиантовую желтую бумажку.

Раствор натриевой соли салициловой кислоты переливают в стакан для сочетания емкостью 1 л, охлаждают его льдом до 0° и быстро приливают к нему суспензию полученного диазосоединения. Размешивают массу до исчезновения реакции на диазобензидиндисульфокислоту (высолена на фильтровальной бумаге проба не должна давать окрашивания с щелочным раствором Аш-кислоты). Сочетание заканчивается примерно через 30 мин, после чего массу нагревают до 50° и прибавляют к ней 100 г поваренной соли. Краситель отфильтровывают и сушат при 50—60°.

Выход 8—10-кратный по нитриту.

Кислотный желтый К

Мол. м. 758,5



Бисдиазотирование бензидиндисульфокислоты см. протравный чисто-желтый (стр. 190).

Растворение фенилметилпиразолона

В фарфоровом стакане для сочетания емкостью 0,5 л при небольшом нагревании растворяют 17,5 г (0,1 моль) фенилметилпиразолона в 75 мл 5%-ного раствора едкого натра. Раствор охлаждают до комнатной температуры и добавляют к нему 10 г соды.

Сочетание

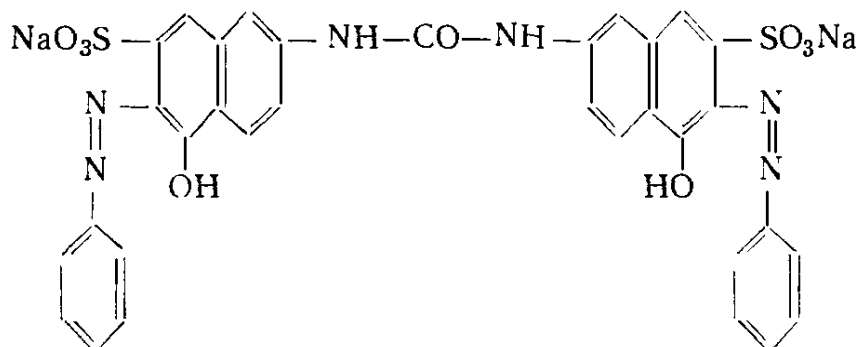
В раствор фенилметилпиразолона вносят 150 г льда и при хорошем размешивании в течение 2 ч приливают к нему раствор бисдиазосоединения. В процессе сочетания температура не должна подниматься выше 10°. Среда при этом должна оставаться щелочной на бриллиантовую желтую бумажку. Для выделения красителя

к реакционной массе добавляют 75 г поваренной соли и размешивают до почти бесцветного вытека. Краситель отфильтровывают и сушат при 60—70°.

Выход 22—25-кратный по нитриту.

Прямой ярко-оранжевый

Мол. м. 756,5



Дiazотирование анилина

В стакан для diaзотирования емкостью 200 мл вносят 25 мл воды, 25 г льда и 20 мл 30%-ной соляной кислоты. К полученному раствору при размешивании приливают по каплям 4,6 мл (4,7 г, или 0,05 моль) анилина. Раствор охлаждают льдом до 0° и diaзотируют 3,5 г (0,05 моль) нитрита натрия, прибавляя его в виде 30%-ного раствора. Реакция среды при diaзотировании должна оставаться кислой; проба на иодкрахмальную бумажку должна показывать слабый избыток нитрита. Температура при diaзотировании не должна подниматься выше 3—4°.

Растворение «алой кислоты»

В колбе или химическом стакане смешивают 17 г 86%-ной или соответствующее количество другой концентрации, технической алой кислоты [15 г, или 0,025 моль — 10%, двунатриевой соли 2,2'-ди-(5-окси-7-сульфонафтил)-мочевины] с 50 мл воды до получения однородной суспензии. Затем приливают 95 мл 3%-ного раствора едкого натра и вносят 7,5 г соды. Для полного растворения алой кислоты массу можно нагреть до 40°. Затем раствор переливают в стакан для сочетания емкостью 0,5 л и охлаждают льдом до 3—5°.

Сочетание

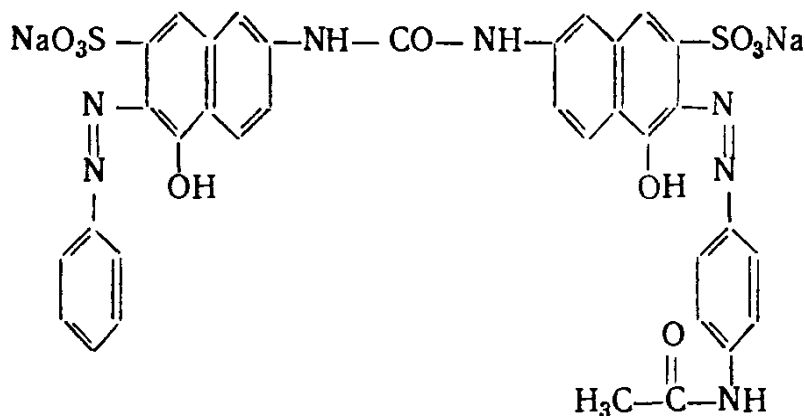
К охлажденному раствору алой кислоты в течение 30—40 мин при хорошем размешивании и температуре не выше 10° приливают раствор diaзобензола. Через час реакция на diaзосоединение должна исчезнуть, в противном случае добавляют раствор алой

кислоты. Для выделения красителя добавляют поваренную соль, доводя ее содержание в растворе до 4%. Краситель отфильтровывают и сушат при 40—60°.

Выход 14—16-кратный по нитриту.

Прямой алый

Мол. м. 813,5



Дiazotирование анилина

4,6 мл (4,7 г, или 0,05 моль) анилина diaзотируют, как указано выше (стр. 192).

Дiazotирование *p*-аминоацетанилида

Одновременно с diaзотированием анилина по той же методике diaзотируют 7,5 г (0,05 моль) *p*-аминоацетанилида.

Перед сочетанием оба diaзораствора смешивают вместе и охлаждают льдом до 0°.

Приготовление раствора «алой кислоты» ведут по методике, описанной выше (см. прямой ярко-оранжевый, стр. 192). На 0,05 моль анилина и 0,05 моль *p*-аминоацетанилида берут 0,05 моль + 10% алой кислоты.

Сочетание

В охлажденный раствор «алой кислоты» при температуре не выше 10° в течение 30—40 мин прибавляют по каплям раствор смеси diaзосоединений. Реакция при этом все время должна оставаться щелочной на бриллиантовую желтую бумажку (pH > 9,5). После прибавления всего количества смеси diaзорастворов массу размешивают еще час и определяют наличие diaзосоединения (проба с Аш-кислотой). К концу сочетания реакция на diaзосоединение должна быть отрицательной; в противном случае добавляют еще раствор алой кислоты.

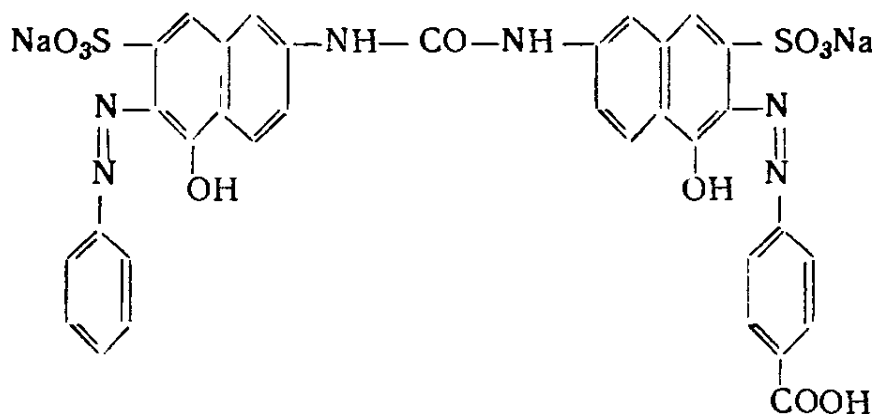
По окончании сочетания массу нагревают до 70° и вносят в нее поваренную соль, доводя ее содержание в растворе до 10—12%.

Краситель по охлаждению до комнатной температуры отфильтровывают и сушат при 60°.

Выход 11—13-кратный по нитриту.

Прямой оранжевый

Мол. м. 800,5



4,6 мл (4,7 г, или 0,05 моль) анилина диазотируют, как указано на стр. 192.

Диазотирование *n*-аминобензойной кислоты

В стакане для диазотирования емкостью 0,5 л при хорошем размешивании растворяют 6,9 г (0,05 моль) *n*-аминобензойной кислоты в 100 мл воды с 5 мл 40%-ного раствора едкого натра. Раствор охлаждают 150 г льда и приливают к нему 25 мл 30%-ной соляной кислоты. *n*-Аминобензойная кислота при этом выпадает в осадок. Диазотируют аминобензойную кислоту при 0° 3,5 г (0,05 моль) нитрита натрия в виде 30%-ного раствора.

Сочетание

В фарфоровый стакан для сочетания емкостью 2 л вносят раствор 0,05 моль «алой кислоты» (приготовление раствора ее см. стр. 192) и охлаждают льдом до 8—10°. Затем приливают 75 мл 20%-ного раствора уксуснокислого натрия и подкисляют соляной кислотой до кислой реакции на лакмус (pH 4,5—5).

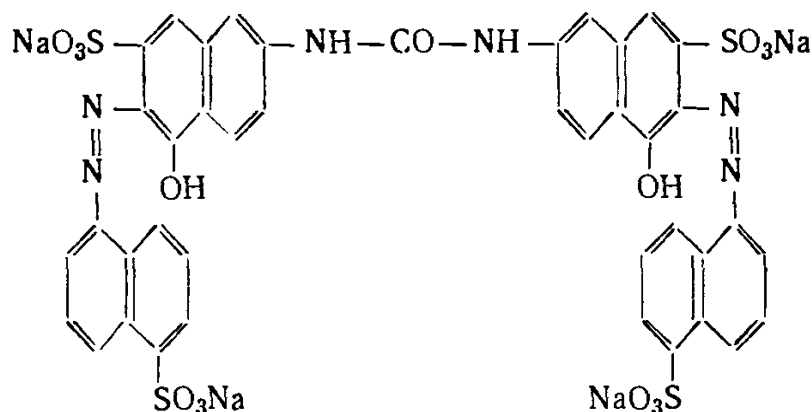
К полученному раствору «алой кислоты» при хорошем размешивании приливают раствор диазобензола. Когда сочетание с диазобензолом закончится (проба с Аш-кислотой на отсутствие диазобензола), прибавляют 23 г соды и приливают диазораствор *n*-аминобензойной кислоты. Температура при сочетании не должна подниматься выше 5—10°.

По окончании сочетания краситель высаливают поваренной солью, концентрацию которой в растворе доводят до 17%. Краситель отфильтровывают и сушат при 60°.

Выход 13—15-кратный по нитриту.

Прямой красный 2С

Мол. м. 1060,6



Диазотирование

1,5-нафтиламинсульфокислоты

В стакан для диазотирования емкостью 250 мл вносят раствор 1,5-нафтиламинсульфокислоты (приготовление раствора см. кислотный черный С, стр. 181). Хорошо размешивая, вливают туда же 25 мл 20%-ной соляной кислоты. Смесь размешивают 15—20 мин, охлаждают внесением льда до 4—6° и диазотируют 3,5 г (0,05 моль) нитрита натрия в виде 30%-ного раствора. Возможно вспенивание!

Во время диазотирования строго следят за тем, чтобы нитрит был в избытке и температура не поднималась выше 14—15°. После 2—2,5-часового размешивания при этой температуре берут пробу на полноту диазотирования. Для этого несколько миллилитров суспензии диазосоединения обрабатывают содой до исчезновения кислой реакции на конго-бумажку, прибавляют к нему уксуснокислый натрий и проверяют вытек с *p*-нитродиазобензолом. Сиреневое окрашивание указывает на наличие не вошедшей в реакцию 1,5-нафтиламинсульфокислоты. Реакцию считают оконченной, если окрашивания нет, т. е. отсутствует нафтиламинсульфокислота.

Сочетание

В фарфоровом стакане для сочетания емкостью 0,5 л растворяют 0,025 моль «алой кислоты» (приготовление ее см. прямой ярко-оранжевый, стр. 192). Раствор охлаждают льдом до 10—12° и, хорошо размешивая, приливают к нему 30—40 мин диазораствор. Реакция должна оставаться щелочной на бриллиантовую желтую бумажку и лишь к концу сочетания слабокислой на лакмус. Температура не должна подниматься выше 18—20°.

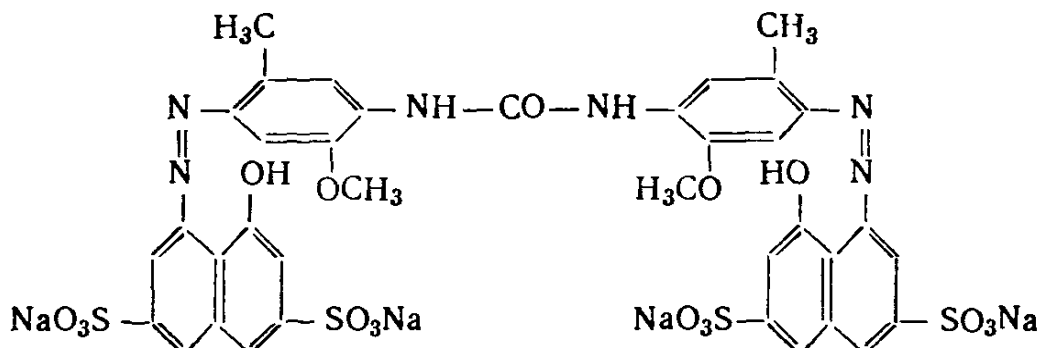
После часового размешивания при этой температуре реакционную массу нагревают до 80° и вносят в нее 80 г поваренной соли. Размешивают при той же температуре еще 3 ч, затем раствор

охлаждают до комнатной температуры. Выделившийся краситель отфильтровывают и сушат при 60°.

Выход 32—36-кратный по нитриту.

Прямой красный светопрочный С

Мол. м. 1048,7



o-Ацилирование Аш-кислоты

В трехгорлой колбе емкостью 400 мл, снабженной мешалкой и термометром, растворяют 40 г 85 %-ной или соответствующее количество другой концентрации, Аш-кислоты (34,1 г, или 0,1 моль, однонатриевой соли 1,8-аминонафтол-3,6-дисульфокислоты) в 250 мл воды при добавлении соды. Раствор Аш-кислоты должен быть нейтральным или иметь слабощелочную реакцию на бриллиантовую желтую бумажку.

Раствор нагревают до 55—60°. Энергично размешивая, прибавляют к нему 6—7 г едкого натра в виде 30—40 %-ного раствора и сразу же вносят в него 16,5 мл (22,2 г, или 0,125 моль) бензолсульфохлорида. Смесь размешивают при указанной температуре 15—20 мин. Ацилирование за это время заканчивается. О конце реакции судят по отсутствию розового окрашивания с *n*-дiazотолуолом в вытеке пробы на бумажке, пропитанной уксуснокислым натрием. При наличии свободной Аш-кислоты окрашивание должно появляться сразу же.

По окончании ацилирования массу очищают от сульфонов фильтрованием через нагретую воронку Бюхнера и промыванием 25—30 мл теплой воды (50—60°), Фильтрат и промывные воды подкисляют 15 мл концентрированной соляной кислоты и охлаждают до 0—5°. После часового размешивания осадок отфильтровывают и отжимают на фильтре. Анализируют пасту методом диазотирования.

Получение аминокзосоединения

Навеску пасты бензолсульфокислого эфира Аш-кислоты в количестве, эквивалентном 12 г (0,025 моль) чистого продукта, помещают в стакан для диазотирования и растворяют в 70 мл воды, в которую

добавлена сода. Раствор при этом должен оставаться нейтральным или иметь слабощелочную реакцию на бриллиантовую желтую бумажку. К нему добавляют 9 мл концентрированной соляной кислоты и при 8—10° диазотируют его 30—40%-ным раствором нитрита натрия. Когда внесут весь нитрит натрия, смесь размешивают еще час и устраняют избыток азотистой кислоты сульфаминовой кислотой.

Одновременно с диазотированием готовят раствор азосоставляющей. Для этого в стакане, хорошо размешивая, растворяют при 70—75° 3,4 г (0,025 моль) крезидина в 50 мл воды с 3 мл концентрированной соляной кислоты. Раствор охлаждают до комнатной температуры и вливают его в раствор диазосоставляющей. Одновременно, размешивая, приливают по каплям раствор 12 г уксуснокислого натрия в 20 мл воды. После 2-часового размешивания сочетание заканчивается. К концу реакции среда должна быть слабокислой (рН около 5); диазосоединение должно отсутствовать.

По окончании сочетания реакционную массу подкисляют 13 мл концентрированной соляной кислоты и добавляют к ней 40 г поваренной соли. Аминоазосоединение отфильтровывают, осадок тщательно отжимают на фильтре.

Ацилирование фосгеном

В толстостенный стакан с крышкой или пятигорлую колбу емкостью 500—800 мл, снабженную мешалкой, термометром, барботером, отводной трубкой, каломельным и сурьмяным электродами для определения рН среды, загружают пасту аминосоединения и 200 мл воды. После 10—15-минутного размешивания добавляют к ней 1—1,5 г соды и продолжают размешивать до полного растворения аминоазосоединения. Включив потенциометр или рН-метр, пропускают через смесь фосген со скоростью 10—20 мл/мин, следя за тем, чтобы рН среды был равен 8—9.

Процесс контролируют, перечеркивая на фильтровальной бумаге вытек раствора 1—2 капель реакционной массы в 5 мл воды с 10%-ным раствором соляной кислоты. Реакцию считают оконченной, если отсутствует малиновое и появляется темно-зеленое окрашивание.

По окончании реакции массу в колбе 10—15 мин продувают воздухом, подогревают до 50—60° и добавляют к ней 20—30 мл воды; дисазокраситель переходит в раствор. К нему добавляют 2 г порошка активного угля и размешивают 25 мин при 50—60°. Горячий раствор фильтруют. К фильтрату добавляют 25 г поваренной соли, размешивают 2 ч и оставляют стоять на ночь. На следующий день осадок дисазокрасителя отфильтровывают и отжимают на фильтре.

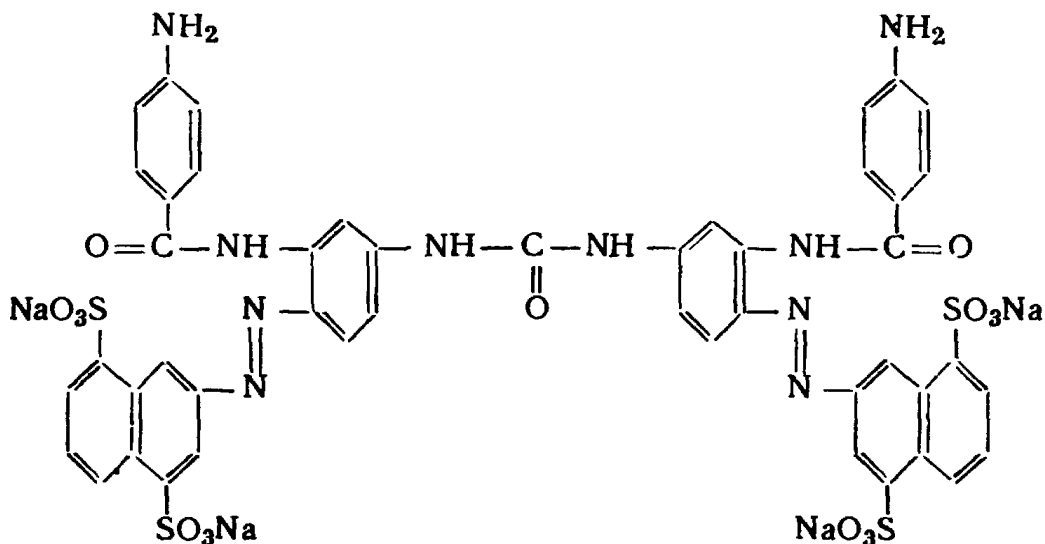
Получение красителя

В стакан емкостью 200—250 мл, снабженный мешалкой и термометром, загружают пасту полученного дисазокрасителя и 100 мл воды. Массу нагревают до 80° и прибавляют к ней 1,5—2 г едкого натра в виде 30—40 %-ного раствора. Через 20 мин омыление практически заканчивается, и краситель выпадает в осадок. Массу охлаждают водой со льдом до 10°. Избыточную щелочь нейтрализуют соляной кислотой, которую приливают до pH 9,5—10. Высаживают краситель 30 г поваренной соли, размешивая 1 ч. Осадок красителя отфильтровывают, отжимают и сушат при 50—60°.

Выход 20—25 г типового красителя.

Прямой диазожелтый светопрочный I

Мол. м. 1196,8



Дiazотирование 2-нафтиламин-4,8-дисульфокислоты см. прямой синий светопрочный, стр. 206.

Получение моноазокрасителя

К полученному diaзосоединению аминокислоты прибавляют 20 г поваренной соли. Хорошо размешивая, вносят в него суспензию 7,3 г (0,05 моль + 5%) формил-м-фенилендиамина в 50 мл воды. Одновременно в смесь вливают 10 мл 4 %-ного раствора уксуснокислого натрия. При комнатной температуре ее размешивают 8 ч и оставляют стоять на ночь.

На следующий день массу нагревают до 60—70° и размешивают до исчезновения реакции на diaзосоединение (проба на вытек с Аш-кислотой). Осадок отфильтровывают при комнатной темпе-

ратуре и растворяют в воде, добавляя к ней раствор щелочи до появления щелочной реакции на бриллиантовую желтую бумажку. Осаждают краситель, внося в раствор поваренную соль.

Ацилирование моноазокрасителя фосгеном ведут так же, как и при получении прямого красного светопрочного С (стр. 196).

Должно быть отчетливо видно зеленое окрашивание пробы на фильтровальной бумаге при действии разбавленной (1 : 3) соляной кислоты.

Осадок отфильтровывают и отжимают на фильтре.

Гидролиз формильной группы

Влажную пасту формильного производного дисазокрасителя загружают в трехгорлую колбу емкостью 1 л, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником. Введя в нее 20 мл концентрированной соляной кислоты, пасту, размешивая, нагревают при 90° 1 ч. Затем, снизив температуру до 80°, в нее вливают раствор соды до появления щелочной реакции на бриллиантовую желтую бумажку. Краситель при 80° высаливают поваренной солью, прибавляя ее до получения 15%-ного раствора. Осадок при 50—60° отфильтровывают, отжимают на фильтре и сушат при 50—60°.

Выход 10 — 13 г.

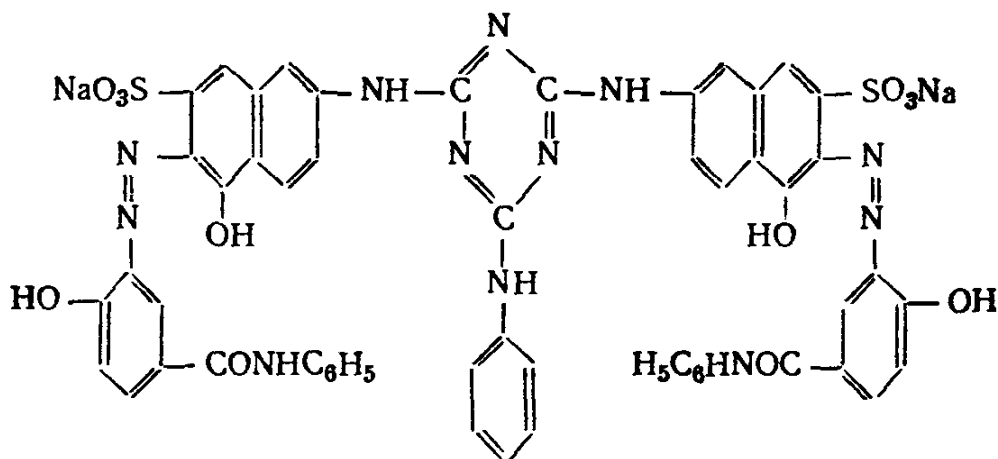
Ацилирование и восстановление

9,5 г полученного диаминодисазокрасителя растворяют в 500—550 мл горячей (70°) воды; при этом добавляют соду до появления щелочной реакции на бриллиантовую желтую бумажку. К раствору, хорошо размешивая, небольшими порциями 1 ч прибавляют 7,5 г растертого в порошок *n*-нитробензоилхлорида. Вместе с ним по каплям вводят 10%-ный раствор соды с таким расчетом, чтобы реакция все время оставалась слабощелочной. Температуру при ацилировании поддерживают в пределах 70—75°. Затем массу размешивают 2 ч. Продукт высаливают 60 г поваренной соли. Охладив массу до 40°, осадок отфильтровывают и промывают 12—15%-ным раствором соли.

Продукт ацилирования растворяют в 1200 мл воды, нагретой до 70°. Добавляют к нему 5 мл 10%-ного раствора соли и 100 мл 10%-ного раствора сернистого натрия. Восстановление ведут при 70—75°, размешивая массу 1 ч. Для выделения красителя вносят в сосуд 100 г поваренной соли. Осадок отфильтровывают, промывают 6—7%-ным раствором соли и сушат при 60—70°.

Выход 3,5—5 г, или 10—12 г типового красителя.

С целью очистки красителя его растворяют в 500 мл воды, кипятят с активным углем и далее высаливают, добавляя соль до получения 10—12%-ного ее раствора.



Получение 6-анилино-2,4-ди-(2'-амино-5'-нафтол-7'-сульфооксида)-1,3,5-триазина

В четырехгорлую колбу емкостью 300—400 мл, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой, загружают 1,85 г (0,01 моль) тонко растертого хлористого цианура и 12 г мела в виде тонкой суспензии в 100—120 мл охлажденной до 0° воды.

Энергично размешивая смесь и охлаждая колбу ледяной водой, 40 мин вливают в нее по каплям нейтральный раствор 6 г 80 %-ной, или соответствующее количество другой концентрации, технической натриевой соли И-кислоты. Это соответствует 4,8 г, или 0,02 моль, натриевой соли 2-амино-5-нафтол-7-сульфооксида. Раствор готовят, разводя технический продукт в 100 мл воды и добавляя соду.

Когда внесут весь раствор И-кислоты, смесь на водяной бане нагревают до 40—45°. Размешивают при этой температуре 2—3 ч до исчезновения реакции на аминафтолсульфоокислоту (нитрит при диазотировании не расходуется). В процессе реакции рН среды должен оставаться близким к 6,2—6,8. Если рН меньше, добавляют раствор соды. Наиболее удобно процесс контролировать рН-метром (см. прямой красный светопрочный С, стр. 196).

По окончании первой конденсации в раствор вносят 2,8 мл (2,8 г, или 0,03 моль) анилина. Смесь кипятят, размешивая 2,5 ч. Затем реакционную массу переносят в круглодонную колбу, подщелачивают ее 10 %-ным раствором соды и отгоняют с паром избыток анилина. Когда отгонят анилин, раствор фильтруют.

Осевший на фильтре мел промывают водой до получения бесцветных промывных вод. Фильтрат и промывные воды собирают вместе, вносят в них соляную кислоту до кислой реакции на конго-

бумажку и тонко измельченную поваренную соль. Соли берут столько, чтобы получился 22—25%-ный раствор.

После часового размешивания осадок 6-анилино-2,4-ди-(2'-амино-5'-нафтол-7'-сульфокислота)-1,3,5-триазина отфильтровывают, отжимают и сушат при 60—80°.

Дiazотирование 3-амино-4-оксибензанилида

В стакан для diaзотирования емкостью 300—500 мл загружают 2,3 г (0,01 моль) 3-амино-4-оксибензанилида и 30 мл воды. Смесь размешивают до получения однородной суспензии. Затем к ней, хорошо размешивая, прибавляют по каплям концентрированную соляную кислоту до полного растворения амина. Вносят в смесь лед и воду до объема 200 мл и тонкой струей при 0—5° вливают 20 мл 0,5 н. раствора нитрита натрия (0,01 моль). Образующееся diaзосоединение выделяется в виде желтого кристаллического осадка — diaзоксида. Diaзосоединение отфильтровывают и промывают водой до $pH > 4,5$ (до исчезновения реакции на конго-бумажку).

Получение красителя

В фарфоровый стакан для сочетания емкостью 1 л загружают 3,3 г (0,005 моль) 6-анилино-2,4-ди-(2'-амино-5'-нафтол-7'-сульфокислота)-1,3,5-триазина и растворяют его в 400 мл воды. При этом добавляют несколько миллилитров 10%-ного раствора соды до нейтральной или слабощелочной реакции (pH 7—9). К полученному раствору добавляют суспензию гидроокиси кальция (3,7 г, или 0,05 моль, $Ca(OH)_2$) в 200 мл воды. Массу нагревают до 60°. При этой температуре в течение часа вливают в нее суспензию diaзосоединения в 80 мл воды. Размешивают ее до тех пор, пока в пробе под микроскопом не перестанут обнаруживаться кристаллы diaзоксида.

По окончании сочетания, охладив стакан до комнатной температуры, вливают в него 10%-ный раствор соды до полного растворения полученного красителя. Содержимое фильтруют. Мел на фильтре промывают водой. Фильтрат с промывными водами нейтрализуют соляной кислотой до pH 9—8. Краситель высаливают сернокислым натрием при 40°. После 2-часового размешивания осадок отфильтровывают, тщательно отжимают на фильтре и сушат в вакууме при 30—40°.

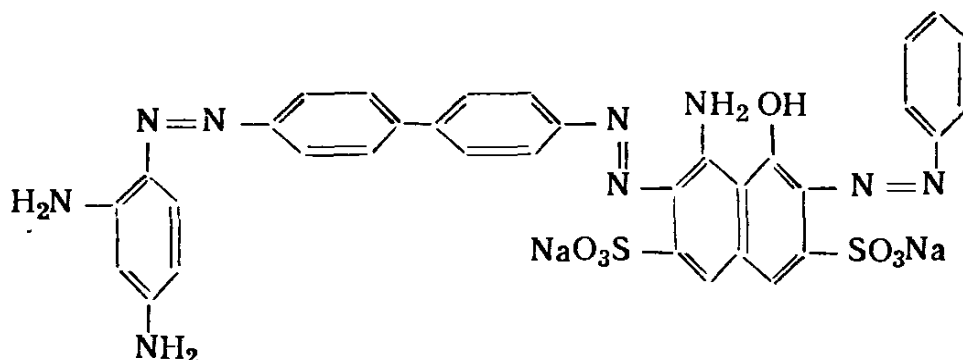
Выход около 5 г типового красителя.

Примечание. Diaзосоединение легко разлагается на солнечном свете, поэтому при получении и переработке нельзя допускать попадания на него прямых солнечных лучей.

ТРИАЗОКРАСИТЕЛИ

Прямой черный

Мол. м. 781,6



Диазотирование бензидина

В толстостенном стакане для диазотирования емкостью 0,5 л суспендируют 14,1 г (0,05 моль) бензидинсульфата в 100 мл воды. К суспензии приливают 20 мл концентрированной соляной кислоты и ее охлаждают льдом до 10—12°. Диазотируют бензидин раствором 7 г (0,1 моль) нитрита натрия в 20 мл воды. Температура не должна подниматься выше 16—18°.

После часового размешивания при указанной температуре диазотирование практически заканчивается. К концу реакции проба на иодкрахмальную бумажку при наличии соляной кислоты должна показывать небольшой избыток свободной азотистой кислоты.

Диазораствор переливают в стакан для сочетания емкостью 1 л; внося лед, охлаждают его до 8—10°.

Приготовление раствора Аш-кислоты см. кислотный сине-черный, стр. 176.

Получение моноазокрасителя

К охлажденному льдом до 10° раствору бисдиазобифенила медленно, в течение часа, приливают по каплям, хорошо размешивая, раствор Аш-кислоты. Во время сочетания среда кислая (рН 2—3). Температура не должна подниматься выше 14°.

Аш-Кислоту прибавляют до тех пор, пока проба реакционной массы, нейтрализованная уксуснокислым натрием, не покажет небольшой избыток бисдиазобифенила (голубое окрашивание в вытеке пробы с кислым раствором Аш-кислоты), стр. 187.

Избыток Аш-кислоты недопустим. Проба на Аш-кислоту с *n*-нитродиазобензолом должна быть отрицательной.

После 5-часового размешивания при 12—14° или стояния в течение ночи массу охлаждают до 10° и частично нейтрализуют 10%-ным раствором соды до рН 3,5—4.

Получение диазобензола, см. кислотный ярко-оранжевый Ж, стр. 158.

Получение дисазокрасителя

В охлажденный льдом до 3° раствор моноазокрасителя приливают, хорошо размешивая, раствор диазобензола и добавляют около 15 г соды до появления щелочной реакции на бриллиантовую желтую бумажку. К концу сочетания диазобензол должен быть в небольшом избытке, о чем судят по пробе с Аш-кислотой.

После 30-минутного размешивания к дисазокрасителю добавляют 50—60 г поваренной соли и сразу же сочетают с *м*-фенилендиамином.

Получение красителя

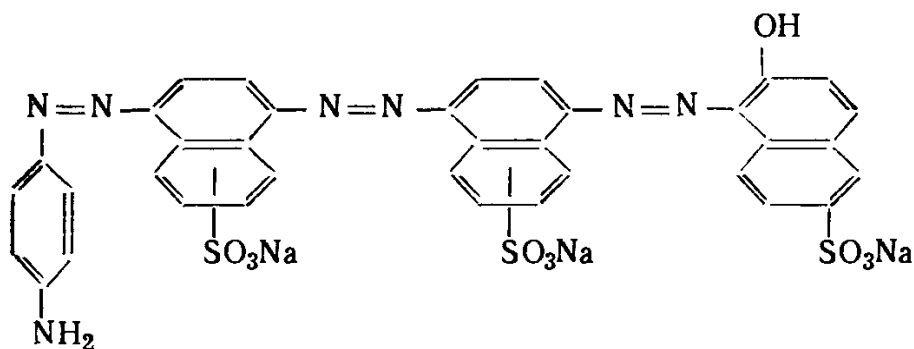
В раствор 5,4 г (0,05 моль) *м*-фенилендиамина в 100 мл воды вносят концентрированную соляную кислоту до кислой реакции на лакмус (рН 4—5). При 8—10°, хорошо размешивая, вливают в него по каплям дисазокраситель. Одновременно с этим к реакционной массе прибавляют 10 мл 10%-ного раствора фенола. В процессе сочетания следят за тем, чтобы в реакционной массе был небольшой избыток азосоставляющей (проба с *п*-нитродиазбензолом).

Когда внесут весь *м*-фенилендиамин, смесь размешивают 1 ч при 8—10°. Затем температуру поднимают до 80° и вносят в смесь 120 г поваренной соли. По охлаждении раствора до комнатной температуры краситель отфильтровывают и сушат при 50—60°.

Выход 15—17-кратный по нитриту.

Прямой диазосиний

Мол. м. 877,6



Диазотирование *п*-аминоацетанилида (ацетпарафенилендиамина)

В стакане для диазотирования емкостью 200 мл размешивают 30 мл воды, 45 г льда и 7,5 г (0,05 моль) ацетпарафенилендиамина. К смеси добавляют 12 мл концентрированной соляной кислоты

и 0,2 г мыла в виде 10%-ного раствора. Сюда же в один прием при 0—2°, хорошо размешивая, вносят раствор 3,5 г (0,05 моль) нитрита натрия в 10 мл воды. Диазотирование длится около 30 мин. К концу диазотирования проба на иодкрахмальную бумажку должна показывать небольшой избыток нитрита. После часового размешивания избыток нитрита осторожно снимают 10%-ным раствором аминосульфокислоты и сразу же приступают к сочетанию диазосоединения.

*Приготовление раствора натриевых солей 1,6-
и 1,7-нафтиламинсульфокислот
(для 1-го и 2-го сочетаний)*

В фарфоровом стакане емкостью 0,5 л суспендируют при 60° в 100 мл воды 26 г 86%-ной, или соответствующее количество другой концентрации, технической кислоты Клеве (22,3 г, или 0,1 моль, смеси 1,6- и 1,7-нафтиламинсульфокислот). К суспензии небольшими порциями добавляют соду (примерно 5—6 г) до pH 6,5—7 (на бромкрезолпурпур-бумажку № 15). Аминосульфокислота при этом растворяется. Избыток соды недопустим, так как произойдет высаливание нафтиламинсульфокислот. Полученный раствор делят на две равные части.

Получение и диазотирование моноазокрасителя

Половину раствора смеси 1,6- и 1,7-нафтиламинсульфокислот охлаждают до 10°, внося в него лед. Добавляют 6 г уксуснокислого натрия и 10 мин вливают диазораствор. Смесь размешивают до исчезновения реакции на диазосоединение (проба с Аш-кислотой).

В суспензию моноазокрасителя вносят 12 мл 40%-ного раствора едкого натра и 75 г поваренной соли. Массу охлаждают льдом до 0°, прибавляют к ней 3,8 г нитрита натрия и по растворении последнего быстро вливают 20 мл концентрированной соляной кислоты. После 2-часового размешивания при 3—5° диазотирование заканчивается.

Получение и диазотирование дисазокрасителя

Диазосоединение моноазокрасителя охлаждают 60 г льда. Добавляя небольшое количество раствора аминосульфокислоты, устраняют избыток нитрита. Проба на иодкрахмальную бумажку должна показать отрицательную реакцию. В смесь быстро вносят 12 г уксуснокислого натрия — до исчезновения реакции на конго-бумажку. Также быстро вливают охлажденную до 2° вторую половину раствора 1,6- и 1,7-нафтиламинсульфокислот.

Сочетание заканчивается примерно после 4—5-часового размешивания при температуре 13—15°. В процессе сочетания лакмус должен показывать кислую среду. К концу реакции азосоставляющая остается в небольшом избытке, о чем судят по пробе с *n*-нитродиазобензолом. Рекомендуется при сочетании добавлять небольшое количество ализаринового масла (1 мл после добавления ацетата натрия).

По окончании сочетания дисазокраситель нейтрализуют 40%-ным раствором едкого натра так, чтобы бриллиантовая желтая бумажка показала щелочную реакцию. Массу нагревают до 60—65° и добавляют к ней 100 г поваренной соли. Краситель отфильтровывают и вновь суспендируют в 100 мл холодной воды, содержащей 3,5 г (0,05 моль) нитрита натрия.

Полученную суспензию дисазокрасителя в растворе нитрита натрия, хорошо размешивая, вливают в смесь 50 г льда и 12 мл концентрированной соляной кислоты. Температура не должна подниматься выше 1—2°. Проба на иодкрахмальную бумажку должна показывать избыток нитрита. После часового размешивания диазосоединение сочетают с 2-нафтол-6-сульфо кислотой.

Получение трисазокрасителя

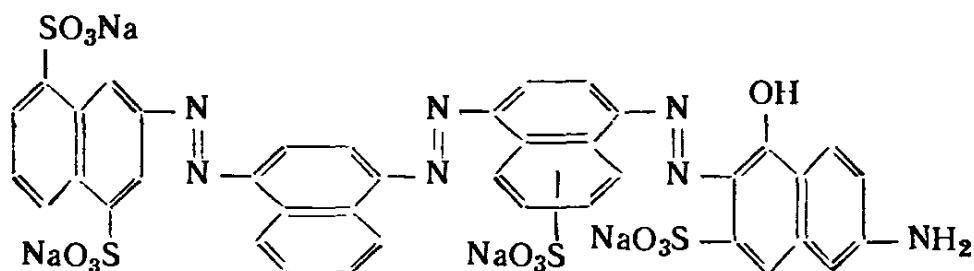
В фарфоровом стакане для сочетания емкостью 0,5 л готовят раствор 0,05 моль 2-нафтол-6-сульфо кислоты (см. получение кислотного ярко-оранжевого Ж, стр. 158). Раствор охлаждают льдом до 0° и прибавляют к нему 25 г соды; при этом нафтолсульфо кислота не должна выпадать в осадок. К раствору быстро приливают суспензию диазосоединения. Массу размешивают 2 ч при 0—2°, затем нагревают до 70° и краситель высаливают поваренной солью.

При высаливании, беря пробу на вытек, следят за тем, чтобы синий краситель полностью выпал в осадок, а примеси, окрашенные в коричневый цвет, остались в растворе. Расход поваренной соли около 120 г.

Выход 17—18-кратный по нитриту.

Чтобы очистить краситель, его отфильтровывают и суспендируют в 80—90 мл воды. Суспензию нагревают до 95—98° и прибавляют к ней 100 мл 30%-ного раствора едкого натра. Краситель сначала переходит в раствор, а затем вновь выпадает в осадок. Для полноты выделения краситель высаливают при 40° 120 г поваренной соли.

Полученную пасту красителя вновь суспендируют в 100 мл воды, добавляют к ней соляную кислоту так, чтобы бумажка № 15 показала слабощелочную реакцию; высаливают краситель 35 г поваренной соли. Краситель синего цвета. Его отфильтровывают и сушат при 50—60°.



Дiazотирование 2-нафтиламин-4,8-дисульфокислоты

В толстостенном стакане для diaзотирования емкостью 0,5 л суспендируют в 70 мл воды амино-Ц-кислоту в количестве, эквивалентном 15,2 г (0,05 моль) 2-нафтиламин-4,8-дисульфокислоты. К суспензии добавляют 8 мл концентрированной соляной кислоты и лед для охлаждения массы до 8—10°. Смесь в течение часа при температуре не выше 15—18° diaзотируют 3,5 г (0,05 моль) нитрита натрия в виде 30%-ного раствора. К концу diaзотирования должен быть небольшой избыток нитрита (проба на иодкрахмальную бумажку).

Получение моноазокрасителя

По окончании diaзотирования раствор diaзо-Ц-кислоты, размешивая, осторожно частично нейтрализуют 20%-ным раствором соды до pH 4,5—5. Раствор охлаждают льдом и быстро вливают в него эмульсию α-нафтиламина, полученную размешиванием при 80° 7,2 г (0,05 моль) α-нафтиламина и 1,5 г мыльного порошка в 40 мл воды. Перед сочетанием эмульсию рекомендуется охладить до 50°.

Сочетание ведут при 18—20°, добавляя в реакционную массу лед. После 1—2-часового размешивания сочетание заканчивается. О конце сочетания судят по отрицательной реакции с Аш-кислотой на бумажке, пропитанной уксуснокислым натрием. Проба с *n*-нитродиазобензолом должна показывать присутствие α-нафтиламина. Если конец сочетания не наступил, добавляют еще немного эмульсии α-нафтиламина.

Дiazотирование моноазокрасителя

Раствор моноазокрасителя охлаждают льдом до 8—10°, приливают к нему 10 мл концентрированной соляной кислоты и затем в течение часа diaзотируют 3,6 г (0,05 моль) нитрита натрия. Diaзотирование ведут 30%-ным раствором нитрита, приливая его при температуре около 10—12°, но не выше 15°. К концу процесса проба на иодкрахмальную бумажку должна показывать небольшой избыток нитрита.

Получение дисазокрасителя

Диазораствор моноазокрасителя охлаждают льдом до 10—12° и прибавляют к нему 10 г уксуснокислого натрия; рН среды 4,5—5. Затем в смесь сразу же вносят охлажденный до 20° раствор 0,05 моль 1,6- и 1,7-нафтиламинсульфокислот (приготовление см. прямой диазосиний, стр. 203) и размешивают 4 ч при 20°. К концу сочетания проба с *n*-нитродиазобензолом должна показывать небольшой избыток азосоставляющей.

По окончании сочетания в реакционную массу вливают 40%-ный раствор едкого натра до рН 9,5—10; нагревают до 60° и прибавляют 90 г поваренной соли. Краситель отфильтровывают.

Диазотирование дисазокрасителя

В толстостенном стакане для диазотирования емкостью 0,5 л пасту дисазокрасителя тщательно смешивают с 75 мл воды и 3 г нитрита натрия. Затем, добавляя воду, объем смеси доводят до 250 мл. Эту смесь, весьма хорошо размешивая, тонкой струей вливают в 15 мл концентрированной соляной кислоты и 75 г толченого льда. После этого смесь продолжают размешивать еще 2 ч. Температура не должна подниматься выше 10—12°.

К концу диазотирования реакция должна оставаться кислой на конго-бумажку, а проба на иодкрахмальную бумажку показывать небольшой избыток нитрита. В случае отрицательной пробы на азотистую кислоту под слой жидкости вводят еще несколько миллилитров 30%-ного раствора нитрита натрия.

Диазосоединение (черного цвета) выпадает в осадок.

Получение красителя

В охлажденный до 0° раствор 0,045 моль 2,5-аминонафтол-7-сульфокислоты (приготовление раствора см. прямой синий КМ, стр. 187) насыпают 13 г соды. Под уровень жидкости, хорошо размешивая, вводят суспензию диазодисазокрасителя. Сочетание ведут при 0—2° 1—1,5 ч. По окончании сочетания раствор нагревают до 90° и в течение 20 мин прибавляют к нему 100 г поваренной соли. Краситель отфильтровывают горячим (50—60°), тщательно отжимают и сушат при 50°.

Выход 18—20-кратный по нитриту.

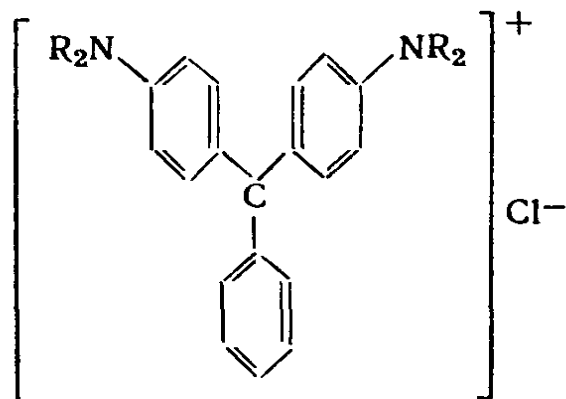
АРИЛМЕТАНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Тип арилметановых красителей представлен главным образом основными триарилметановыми красителями, окрашивающими животные волокна непосредственно, а хлопок — по протравам.

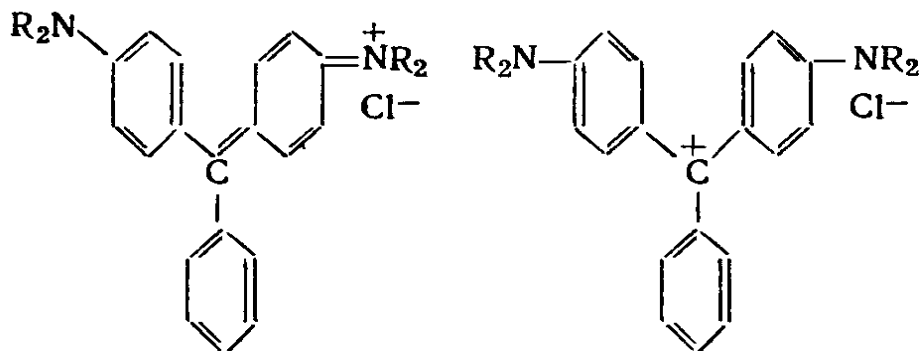
Тон этих красителей исключительно ярок, но прочность их к свету и щелочным агентам (мылу, соде) мала. Если в молекулу триарилметанового красителя ввести кислотные группы (SO_3H , COOH), он приобретает свойства кислотного красителя. Яркость тона при этом снижается незначительно, прочность же становится несколько выше, чем основного красителя.

Применение арилметановых красителей для крашения текстильных волокон в настоящее время ограничено. Существенное применение они находят в полиграфической промышленности, где исключительное значение придается яркости тона.

С современной точки зрения триарилметановые красители имеют строение соли, анионом которой является ион хлора (реже другие), а катионом — вся остальная часть молекулы



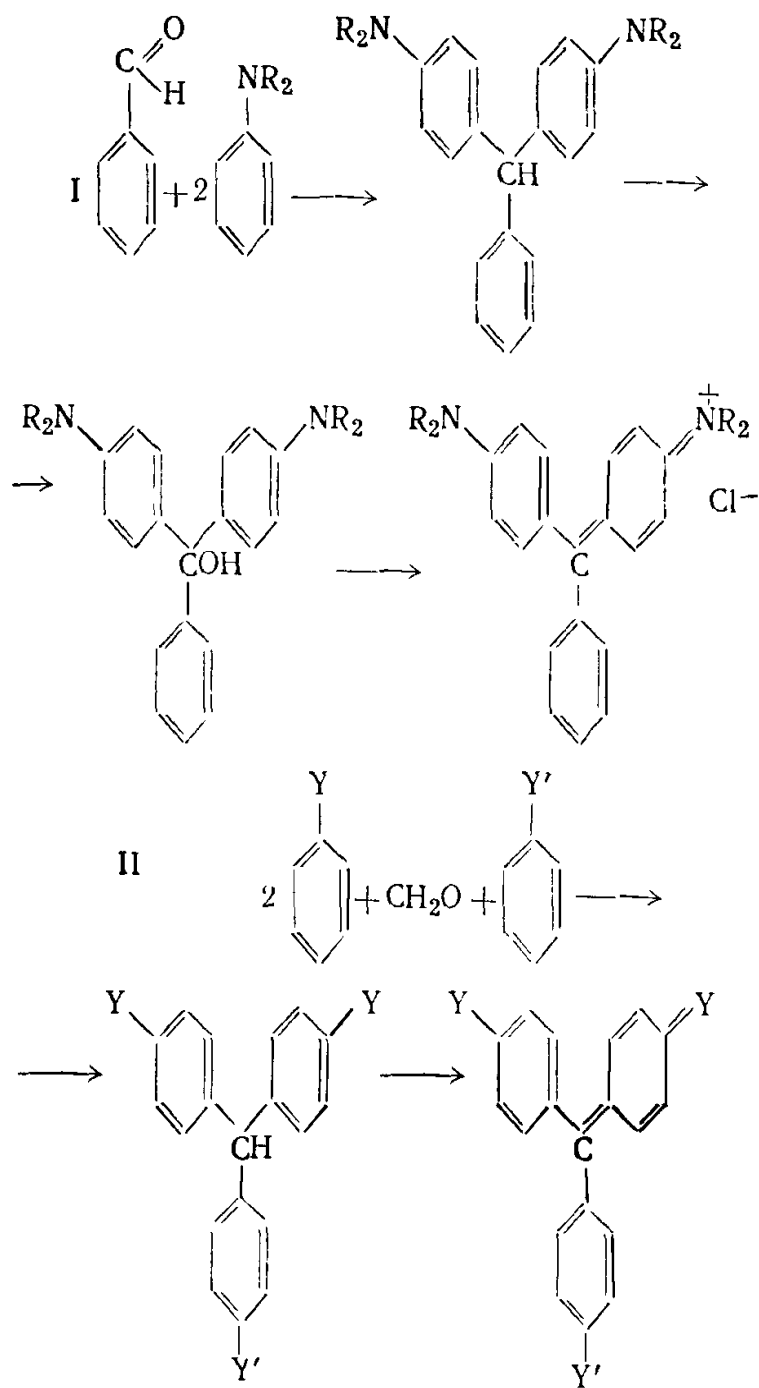
Положительный заряд в катионе не занимает строго фиксированного положения на каком-либо атоме азота в аминогруппах или на центральном (метиловом) атоме углерода, как это приписывается хиноидному и карбониевому строению тех же красителей



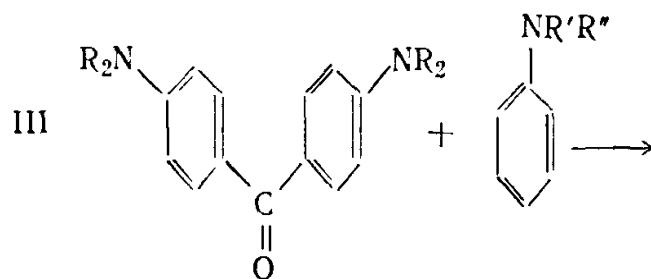
В дальнейшем для упрощения мы будем пользоваться более наглядными хиноидными формулами указанных красителей.

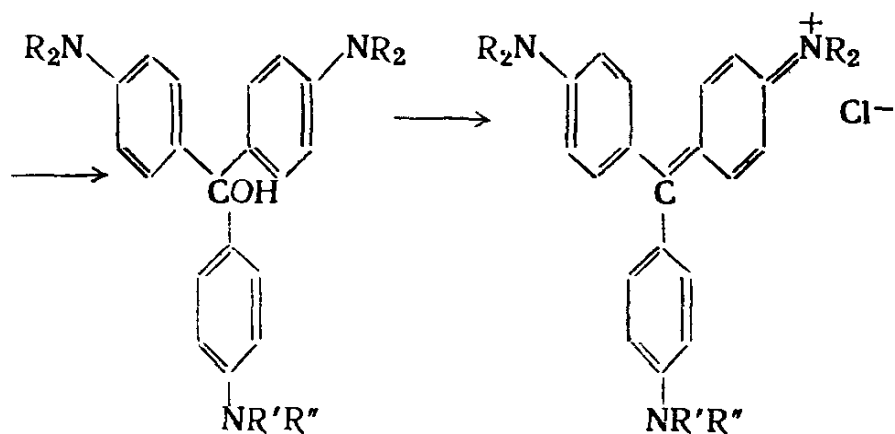
Общим методом синтеза триарилметановых красителей служит конденсация вторичных и третичных жирноароматических аминов с ароматическими альдегидами, ароматическими кетонами или формальдегидом в присутствии конденсирующих средств (HCl , H_2SO_4 , FeCl_2 , ZnCl_2 , POCl_3 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$). Образующееся лейкосоедине-

ние окисляют в карбинольное основание, а последнее превращают в краситель (схемы I, II и III)

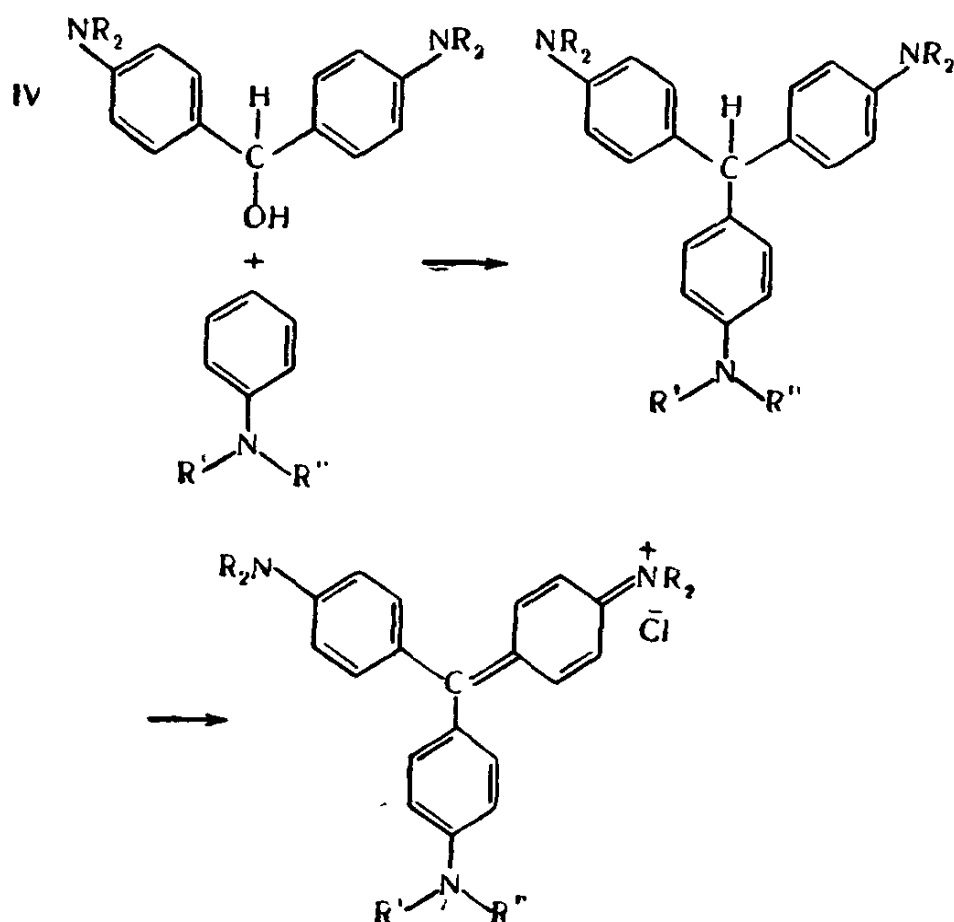


Y означает: NAlk_2 , OH ;
Y' означает: NHAik , NAlk_2 , OH .



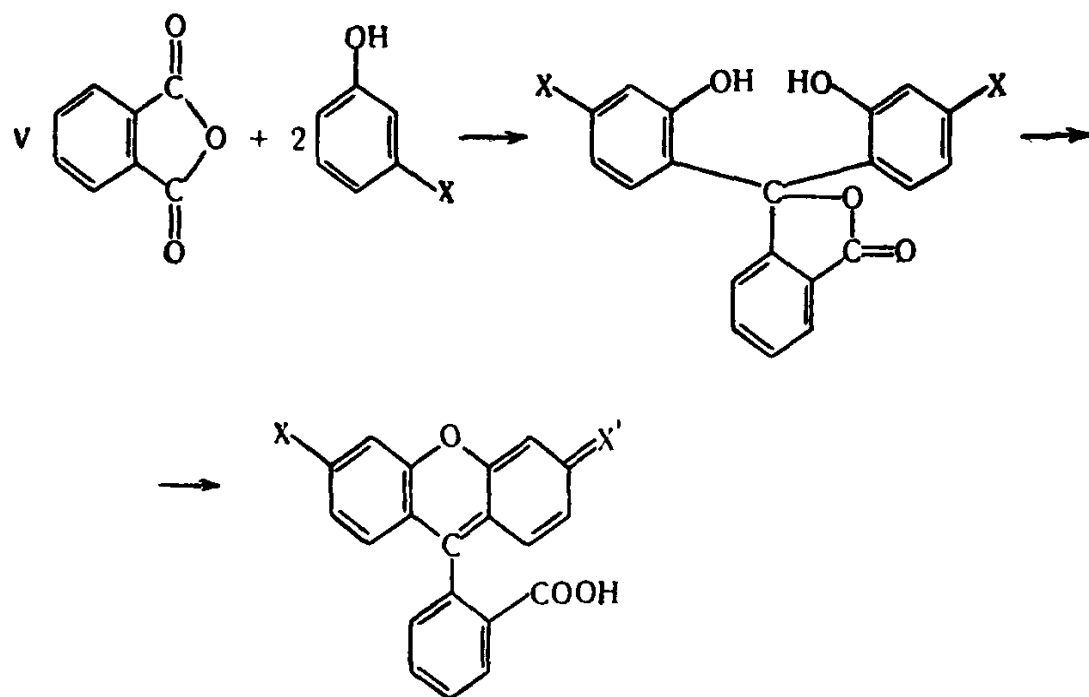


В отдельных случаях жирноароматические амины конденсируют с N-алкилзамещенными 4,4'-диаминодифенилкарбинола (хром бирюзовый)



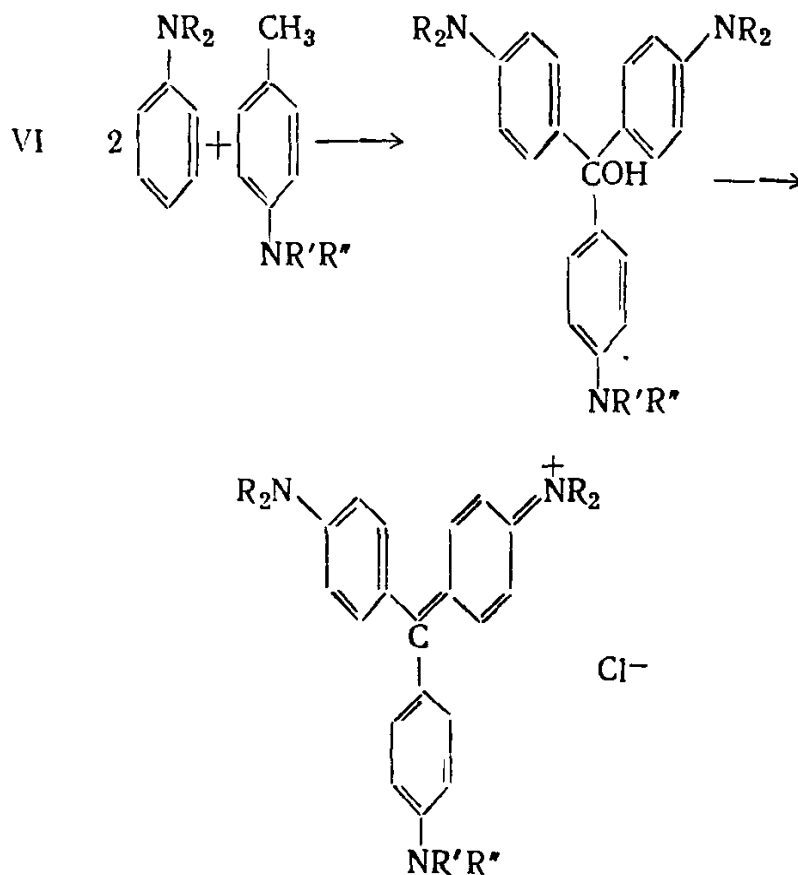
Для образования центрального атома углерода может служить также карбонильная группа фталевого ангидрида, конденсация с которым осуществляется нагреванием оксизамещенных ароматических соединений в присутствии хлористого цинка до температуры

выше 170° (схема V).



Здесь X означает: H, OH, NR₂, а X' — O, NR₂⁺.

Одним из способов синтеза триарилметановых красителей является совместное окисление трех ароматических алкилзамещенных аминов, не менее чем два из которых имеют свободное *p*-положение (фуксин, основной фиолетовый K)



Конденсацию в студенческом лабораторном практикуме наиболее целесообразно проводить в трех- или четырехгорлой колбе, снабженной быстродействующей пропеллерной мешалкой. Колбу обычно обогревают водяной или масляной баней, значительно реже непосредственно огнем. Последующие операции проводят также в колбе или стакане.

Не считая длительности процесса, особенно на стадии конденсации, а также хорошей окисляемости альдегидов и лейкосоединений кислородом воздуха, синтез триарилметановых красителей не вызывает трудности. Тем не менее, надо иметь в виду следующее:

- конденсацию желательно заканчивать в один день. Оставлять ее на ночь или тем более на несколько дней не рекомендуется. Если же возникает необходимость прервать процесс на какой-либо стадии, реакционную массу охлаждают до комнатной температуры и колбу закрывают резиновыми пробками;

- выделяя лейкосоединение из веществ, не содержащих кистых групп, тщательно отгоняют с паром непрореагировавшие исходные продукты (амины и альдегиды), иначе лейкосоединение будет вязким, трудно поддающимся дальнейшей переработке;

- окислители лейкосоединения должны быть свежеприготовленными и высокоактивными. Двуокись свинца, осаждаемая хлорной известью из раствора азотнокислого свинца, должна быть светлоромичневого цвета; белый или лишь слегка окрашенный осадок непригоден для окисления лейкосоединения. Плохое качество получаемого окислителя в большой степени зависит от активности хлорной извести. Поэтому продажную хлорную известь перед употреблением рекомендуется дополнительно прохлорировать;

- основные красители выделяются обычно в виде смолообразной массы, всплывающей на поверхность жидкости или прилипающей к стенкам сосуда. Поэтому выделять краситель следует в стакане и снимать его фарфоровым шпателем. Сушат краситель на противне в вакууме при 40—60°;

- прерывать синтез на ночь или на несколько дней, за исключением стадии конденсации, можно в любое время.

Качество полученного красителя определяют фотоколориметрически или колористически, сравнивая его с типовым красителем. Выход арилметановых красителей, концентрация которых по отношению к типовому красителю известна, рекомендуется выражать в граммах технического продукта и граммах типового красителя.

Длительность синтеза триарилметановых красителей в лабораторном практикуме приводит обычно к нерациональному использованию времени. Поэтому настоятельно рекомендуем синтезировать красители этого типа параллельно с другими красителями. Отдельные стадии синтеза триарилметановых красителей можно предлагать студентам в лабораторном практикуме по промежуточным продуктам.

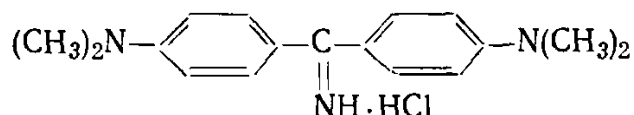
МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ ПРИ СИНТЕЗЕ ТРИАРИЛМЕТАНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

1. В синтезе триарилметановых красителей применяются ароматические амины и фенолы. О мерах предосторожности в работе с ними см. стр. 10, 22, 34, 46, 65 и др.

2. О мерах предосторожности в работе с бромом см. стр. 34 и с олеумом — стр. 10.

Аурамин

Мол. м. 303,8



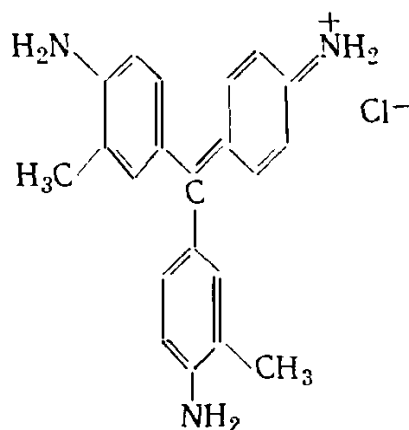
В предварительно нагретый до 160—170° железный котелок емкостью 100 мл, снабженный мешалкой и гильзой для термометра и обогреваемый масляной баней (см. рис. 11, стр. 63), загружают 13,4 г (0,05 моль) N,N'-тетраметил-4,4'-диаминодифенилкетона (кетон Михлера), 14 г хлористого аммония и 10 г безводного свежеплавленного хлористого цинка. Смесь, размешивая, нагревают до 190—200° и выдерживают при этой температуре до тех пор, пока проба не будет нацело растворяться в горячей воде. Нагревание длится около 1 ч.

По окончании сплавления плав выливают на противень. Когда он охладится, его растирают в ступке. Порошок плава размешивают в фарфоровом стакане со 100 мл холодной воды; осадок красителя отфильтровывают. Отмытый таким образом от неорганических соединений плав помещают в круглодонную колбу емкостью 1 л, прибавляют к нему 500 мл горячей воды и нагревают, размешивая, 25—30 мин при 70—80°. Горячий раствор с осадка декантируют на фильтр; экстракцию повторяют еще два-три раза. Водный экстракт после охлаждения высаливают поваренной солью, доводя концентрацию ее в растворе до 10—15%. Выделившийся аурамин отфильтровывают и сушат при 60°.

Выход 6—7 г.

Новый фуксин

Мол. м. 351,8



В трехгорлую колбу емкостью 100—150 мл, снабженную мешалкой, термометром и прямым холодильником, загружают 26,8 г (0,25 моль) *o*-толуидина. Включив мешалку, толуидин нагревают до 45°; при этой температуре вносят в колбу 9 мл 35%-ного формалина (3 г, или 0,1 моль, CH_2O) и 39 г (0,27 моль) солянокислого *o*-толуидина. После 30-минутного размешивания смесь нагревают до 80° и добавляют к ней 7 г хлористого железа FeCl_2 в виде 35%-ного раствора.

Затем колбу помещают в масляную баню и медленно, за 2 ч, нагревают до 140°, одновременно отгоняя воду. С водой частично отгоняется *o*-толуидин. По достижении указанной температуры, прекратив нагрев, небольшими порциями 10—15 мин вводят в смесь 11,7 г *o*-нитротолуола (окислитель). Массу нагревают до 160—165° и выдерживают 5 ч.

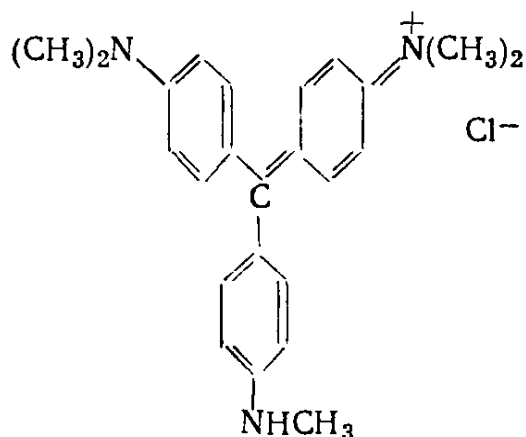
По окончании выдержки еще горячий плав быстро, хорошо размешивая, выливают в 50 мл 25%-ной соляной кислоты. Чтобы отмыть колбу от плава, ее многократно ополаскивают 400 мл соляной кислоты той же концентрации. Осаждают краситель при 20—25°, добавляя к хорошо размешиваемому раствору 10%-ный раствор едкого натра до получения бесцветного вытека. Осадок отфильтровывают и промывают 50 мл воды.

Затем осадок с целью очистки вносят в 500 мл кипящей воды, насыпают туда 6 г мела и смесь кипятят 1 ч. Когда осадок отстоится, еще горячую смесь фильтруют, направляя фильтрат в 100 мл 1%-ного раствора соляной кислоты. По охлаждении раствора до комнатной температуры краситель, энергично размешивая, высаливают поваренной солью. Последнюю добавляют до тех пор, пока вытек не будет бесцветным. Краситель отфильтровывают, промывают 20—25 мл воды и сушат в вакууме при 50—60°.

Выход 15—17 г технического продукта.

Основной фиолетовый К

Мол. м. 393,9



Окисление и конденсация

В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, загружают 24,2 г (0,2 моль)

диметиланилина и 13,2 г (0,12 моль) *p*-крезола. Включив мешалку, всыпают в ту же колбу 12,5 г растертого в порошок медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 13,2 г поваренной соли и вливают 120 мл горячей воды (60°). Смесь 9—10 ч размешивают при 60—65° и оставляют на ночь. К концу реакции масса должна иметь металлический блеск.

Выделение основания

На следующий день к реакционной массе добавляют 60 мл 20%-ного раствора едкого натра. Плав выливают в стакан емкостью 700—800 мл и размешивают до получения однородной суспензии. Суспензию разбавляют теплой водой до объема 350—400 мл и нагревают до 57—60°. Когда будет достигнута эта температура, нагревание прекращают. Массе дают отстояться 1 ч. При этом основание красителя выделяется в виде смолообразной массы, всплывающей на поверхность жидкости. Нижний водный слой сифонируют на фильтр; фильтрат выбрасывают. К остатку прибавляют еще 450 мл воды, размешивают и фильтруют через тот же фильтр. Осадок промывают водой до получения нейтральной или слабощелочной реакции (рН 7—8).

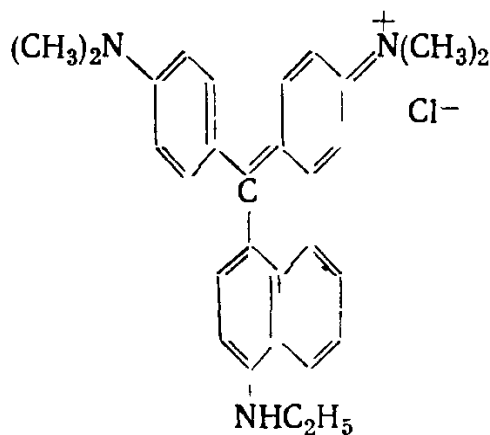
Экстрагирование красителя

Пасту основания красителя с фильтра переносят обратно в стакан, добавляют к ней 300 мл воды, хорошо размешивают и вливают в нее по каплям 5 мл 80%-ной серной кислоты. Массу нагревают до 75° и фильтруют. Фильтрат вновь переносят в стакан, прибавляют к нему раствор 1,5 г хлорного железа и раствор 12 г хлористого натрия в 65 мл 0,4%-ной соляной кислоты. Выделившийся в виде смолообразной массы краситель снимают вручную с поверхности жидкости, намазывают на противень и сушат в вакууме при 60—70°.

Выход красителя непостоянен и колеблется от 10 до 25 г типового красителя.

Основной синий К

Мол. м. 458



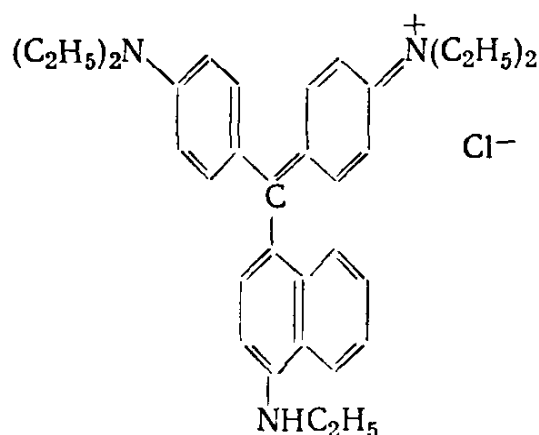
В четырехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой, термометром, капельной воронкой и обратным холодильником и обогреваемую масляной баней, загружают 18 г (0,07 моль) N,N'-тетраметил-4,4'-диаминодифенилметана (кетон Михлера), 13,1 г (0,08 моль) N-этил-α-нафтиламина и 16 мл толуола. Смесь нагревают до 65—70°. К ней, размешивая, 1—2 ч прибавляют по каплям 12 г хлорокиси фосфора. Температура не должна подниматься выше 80°. Когда внесут всю хлорокись фосфора, массу нагревают до 105—107° и выдерживают при этой температуре 45—50 мин.

По окончании выдержки реакционную массу переносят в колбу со 150 мл горячей (70°) воды и отгоняют толуол с водяным паром. Остаток выливают в 500 мл холодной воды и оставляют на ночь для кристаллизации красителя. На следующий день краситель отфильтровывают, промывают 100 мл 0,3%-ной соляной кислоты и сушат в вакууме при 40°.

Выход 20—25 г технического продукта, или 18—23 г типового красителя.

Основной синий 3

Мол. м. 514,1



В трехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, загружают 15 г (0,046 моль) N,N'-тетраэтил-4,4'-диаминодифенилкетона, 1,5 г (0,005 моль) кетона Михлера и 15 мл сухого толуола. Включив мешалку, смесь на водяной бане нагревают до 60° и размешивают ее при этой температуре 15 мин. Затем массу быстро охлаждают до 20°, приливают к ней сначала 12 г хлорокиси фосфора и потом, после 30 мин размешивания, 9 г (0,052 моль) N-этил-α-нафтиламина. Реакционную массу нагревают до 70° и выдерживают ее при этой температуре 15 мин.

По окончании выдержки массу выливают в круглодонную колбу в 400 мл 1,1%-ного раствора едкого натра и толуол отгоняют с паром. К остатку прибавляют 7,5 г поваренной соли. Смесь, взбалты-

вая, охлаждают до комнатной температуры. Дав отстояться, раствор сливают со смолы и краситель промывают 300 мл холодной воды.

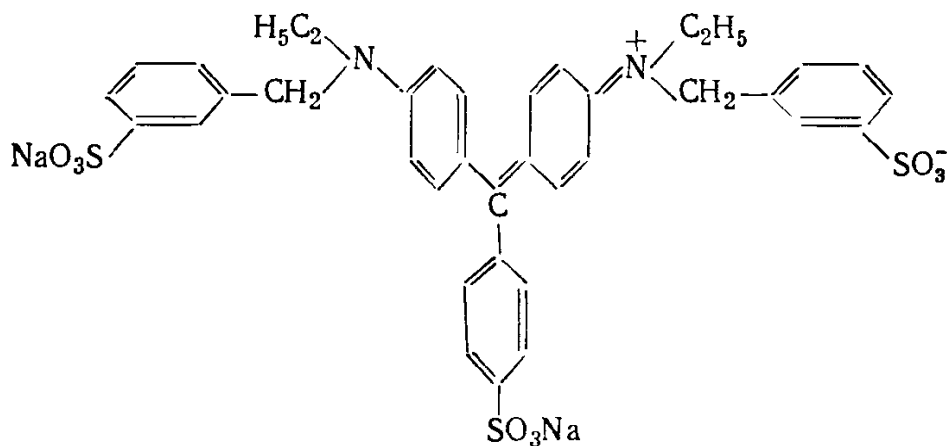
Для получения чистого красителя смолистую массу при 100° растворяют в 800 мл воды. Горячий раствор фильтруют. Краситель высаливают поваренной солью при комнатной температуре до получения бесцветного вытека. В случае необходимости повторяют очистку вновь. Краситель отфильтровывают и сушат в вакууме при 50°.

Выход 20—21 г технического продукта, или 19—21 г типового красителя.

Примечание. Кетон Михлера прибавляется для придания красителю определенных колористических свойств.

Кислотный зеленый для кожи

Мол. м. 792,6



Конденсация

В круглодонной колбе емкостью 0,5 л, снабженной обратным холодильником, через который пропущена мешалка, в течение 8 ч при 80—82° нагревают смесь 21 г (0,2 моль) бензальдегида, 80 г (0,38 моль) этилбензиланилина и 35 г безводной, высушенной при 130°, порошкообразной щавелевой кислоты. Затем температуру повышают до 110°, обогревая колбу в масляной бане, и нагревают смесь еще 30 ч. По окончании конденсации в колбу вливают 150 мл воды и массу подвергают перегонке с паром. Отгонку ведут до тех пор, пока проба с диазобензолом не даст отрицательную реакцию на амин.

Водный слой, содержащий щавелевую кислоту, сливают с маслянистой массы; остаток обрабатывают 200 мл 5%-ной соляной кислоты. Водный слой опять сливают и лейкосоединение несколько раз промывают водой. Остаток переносят на фильтр, сушат его до постоянного веса и измельчают в порошок.

Выход лейкосоединения около 90 г.

Сульфирование лейкосоединения

В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой, термометром и загрузочной воронкой, помещают 120 мл 20%-ного олеума. Сюда же при температуре не выше 45° маленькими порциями (не более 2 г) в течение часа вносят 50 г лейкосоединения. После этого реакционную массу осторожно нагревают до 80° и размешивают при указанной температуре до полного сульфирования. Сульфирование считают оконченным, если капля реакционной массы, растворенная в 1 мл воды и нейтрализованная аммиаком или содой, не дает осадка — полностью растворяется. В случае отрицательной реакции после 1,5-часового размешивания к массе добавляют еще 25 мл 20%-ного олеума.

По окончании реакции сульфомассу выливают в 300 мл воды с 500 г льда; раствор обрабатывают 150 г соды. Лейкосульфокислота полностью выделяется в виде бесцветной кристаллической массы. После стояния в течение ночи осадок отфильтровывают, промывают холодной водой и сушат при 100° до постоянного веса.

Выход лейкосульфокислоты 70—73 г.

Приготовление пасты двуокиси свинца

16,5 г азотнокислого свинца растворяют в 100 мл воды. К полученному раствору, хорошо размешивая, прибавляют небольшими порциями кашицу хлорной извести до полного осаждения двуокиси свинца. Выпавший светло-коричневого цвета осадок двуокиси свинца быстро отфильтровывают, промывают водой и далее применяют в виде влажной пасты. Если при приготовлении двуокиси свинца выпадает белый или лишь слабоокрашенный осадок, то операцию повторяют вновь со свежеприготовленной хлорной известью.

Готовят двуокись свинца за 1—2 ч до окисления.

Окисление лейкосульфокислоты

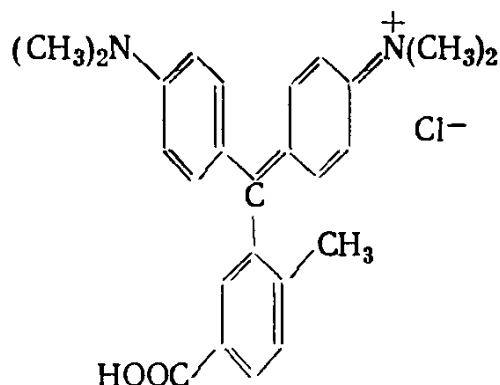
32 г (0,05 моль) лейкосульфокислоты растворяют в 400 мл воды, одновременно добавляя соду до получения щелочной реакции на лакмус. Затем в раствор вносят двуокись свинца и 8 мл концентрированной серной кислоты. Температура не должна подниматься выше 10°, что достигается добавлением к реакционной массе льда (примерно 300 г).

После 2-часового размешивания реакционную массу нейтрализуют содой (рН около 7). Осадок отфильтровывают; фильтрат упаривают в вакууме до 120 мл. К упаренному раствору добавляют 25—30 г поваренной соли. После стояния в течение ночи краситель отфильтровывают и сушат при 90°.

Выход 30—32 г технического продукта, или 28—32 г типового красителя.

Хром бирюзовый

Мол. м. 422,9



Получение гидрола Михлера

В стакане емкостью 2 л, снабженном мешалкой и термометром, растворяют 28 г (0,11 моль) тетраметилдиаминодифенилметана в 200 мл воды и 28 мл 40%-ной азотной кислоты, добавляя одновременно 150 г льда. Когда растворится амин, в стакан еще добавляют воду и лед, доводя объем до 1 л. При 0° вносят в смесь пасту двуокиси свинца, полученную из 36,4 г азотнокислого свинца (получение см. стр. 218).

Когда внесут всю пасту PbO_2 , смесь размешивают еще 25—40 мин и вводят в нее 22 г безводного или 44 г кристаллического сульфата натрия. Осадок сернокислого свинца отфильтровывают и промывают водой.

Фильтрат и промывные воды, хорошо размешивая, приливают по каплям к 1 л 11%-ного раствора соды. Выделившееся вначале масло при трении стеклянной палочки о стенки стакана закристаллизовывается. Осадок сразу же отфильтровывают и промывают холодной водой.

Конденсация

В трехгорлую колбу емкостью 200—250 мл, снабженную мешалкой и термометром, загружают 75 мл моногидрата. К нему, размешивая, прибавляют небольшими порциями 16,3 г (0,12 моль) *n*-толуиловой кислоты. Когда последняя растворится, в раствор при температуре не выше 30° также небольшими порциями вносят пасту гидрола Михлера. Когда внесут весь гидрол, смесь размешивают 8 ч (можно после 2—3-часового размешивания оставить на ночь).

По окончании выдержки проверяют полноту конденсации. Конденсацию считают оконченной, если проба реакционной массы (около 0,5 мл), нейтрализованная уксуснокислым натрием (по конгобумажке) и растворенная при нагревании в уксусной кислоте, дает лишь слабое фиолетовое окрашивание. Если окрашивание интенсивное, добавляют еще 2—3 г толуиловой кислоты и продолжают конденсацию.

По окончании конденсации массу выливают на 250 г льда и фильтруют. К фильтрату прибавляют 40%-ный раствор едкого натра до фиолетовой окраски конго-бумажки. Выделившееся лейкосоединение отфильтровывают и промывают теплой водой (40°) до отрицательной реакции на ион SO_4^{2-} (проба с BaCl_2).

Получение красителя

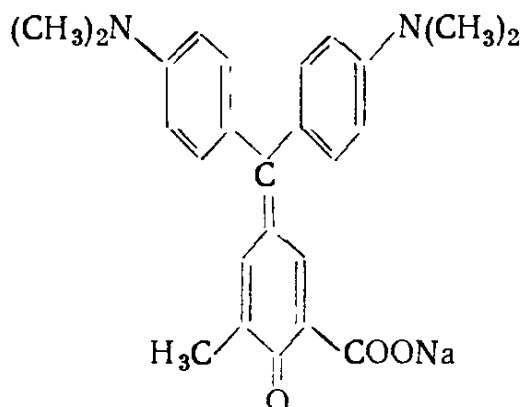
Пасту лейкосоединения растворяют в 45 мл концентрированной соляной кислоты и 250 мл воды. Ее окисляют двуокисью свинца, полученной из 33 г азотнокислого свинца (получение см. стр. 218).

После часового размешивания при 40° в реакционную массу вносят сернокислый натрий до полного осаждения сульфата свинца. Осадок отфильтровывают и промывают водой. Выделяют краситель из фильтрата высаливанием поваренной солью. Соль прибавляют до получения 20—25%-ного ее раствора. Краситель отфильтровывают и сушат в вакууме при 90°.

Выход 55—58 г технического продукта, или 60—70 г типового красителя.

Кислотный однохром фиолетовый 2С

Мол. м. 426,5



В трехгорлую колбу емкостью 300 мл, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, загружают 13 г (0,11 моль) диметиланилина. К нему, размещивая, прибавляют 60 г льда и 12 мл концентрированной серной кислоты. Смесь размешивают до полного растворения осадка, затем вносят в нее 7,5 г 40%-ного формалина (или эквивалентное 0,1 моль CH_2O количество другой его концентрации) и свежеприготовленный солянокислый нитрозодиметиланилин, полученный нитрозированием 8 г (0,06 моль) диметиланилина (получение его см. метиленовый голубой Ц, стр. 227).

Массу нагревают до 90—95° и выдерживают при этой температуре 2 ч. Затем ее охлаждают до комнатной температуры и прибавляют к ней 140 мл концентрированной серной кислоты. Температура

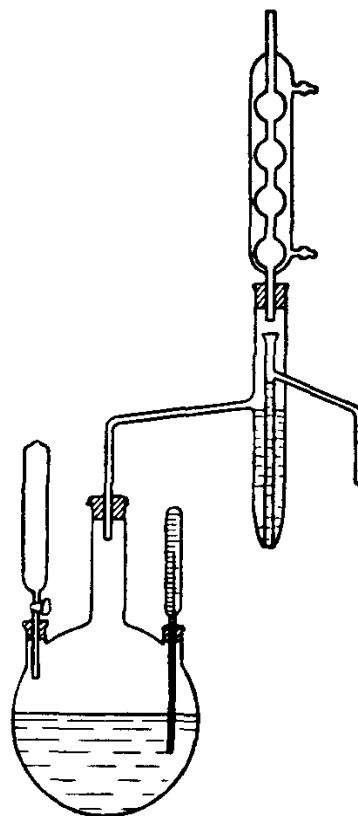
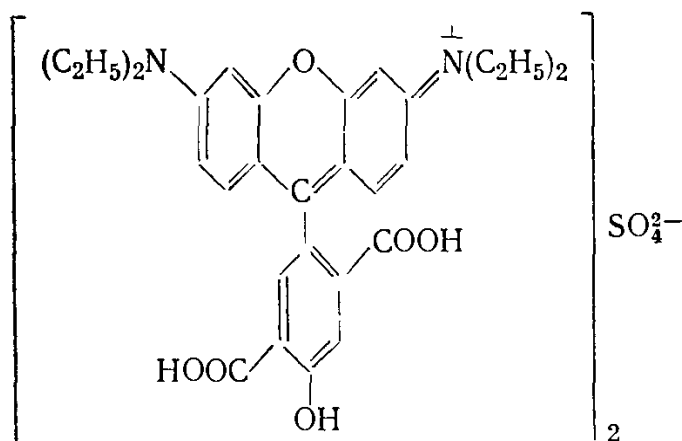
не должна подниматься выше 30°. Когда прибавят всю кислоту к реакционной смеси, в нее же вносят 15,2 г (0,1 моль) *о*-крезотиновой кислоты. Смесь, размешивая, нагревают на водяной бане до 75° и выдерживают при этой температуре 12 ч.

По окончании выдержки реакционную массу, хорошо размешивая, небольшими порциями вносят в 500 мл воды и 300 г льда. Выпавший осадок отфильтровывают и промывают до нейтральной или слабокислой реакции (рН 7—6). Хорошо отжатый осадок снимают с фильтра и растворяют в 400 мл воды, добавляя соду в раствор до рН 9,5—10. Расход соды около 20 г. Полученный раствор упаривают в вакууме. Остаток переносят в чашку и сушат в вакуум-сушильном шкафу при 90°.

Выход 25—27 г технического продукта, или 70—72 г типового красителя.

Кислотный ярко-красный 4С

Мол. м. 1103



В трехгорлую колбу емкостью 200 мл, снабженную термометром, капельной воронкой и воздушным холодильником, который соединен с колбой через насадку для разделения жидкостей (рис. 26), загружают

40 мл *о*-дихлорбензола или технических полихлоридов бензола и 11,3 г (0,05 моль) триметитовой кислоты. Перед началом синтеза в насадку наливают растворитель — дихлорбензол. Смесь на масляной бане нагревают до 170—175° и к ней 30 мин прибавляют по каплям 2 мл моногидрата. В процессе нагревания идет отгонка воды, которая собирается в насадке.

После отгонки воды массу охлаждают до 140—150° и прибавляют к ней 14 г (0,085 моль) *N*-диэтил-*м*-аминофенола. Вновь поднимают температуру до 170—175° и выдерживают 4—5 ч. Концом конденсации служит полная отгонка воды: она уже не накапливается в сборнике дистиллята.

Рис 26 Прибор для конденсации в растворителе с одновременной отгонкой воды

По окончании конденсации массу дают остыть до 50—70°, выливают ее в колбу, содержащую 200 мл воды, 7 г соды и 2 мл 25%-ного аммиака. *o*-Дихлорбензол отгоняют с паром. Остаток фильтруют, фильтрат подкисляют серной кислотой до pH 2—3. Выпавший краситель размешивают 2 ч и оставляют на ночь. На следующий день его отфильтровывают, промывают до pH фильтрата 6—7 и сушат в вакууме при 40°.

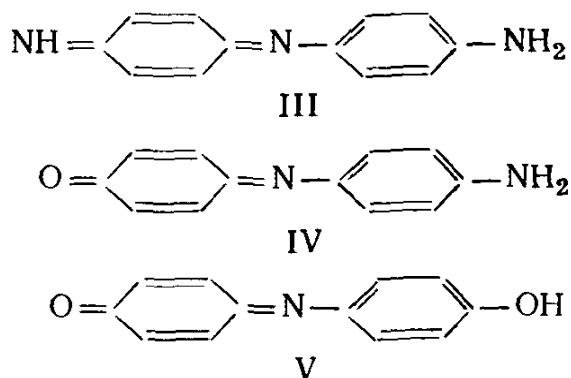
Выход 15—17 г технического продукта, или 60—70 г типового красителя.

ХИНОНИМИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Красители этого типа являются производными бесцветных неустойчивых хинонимина (I) и хинондиимина (II)



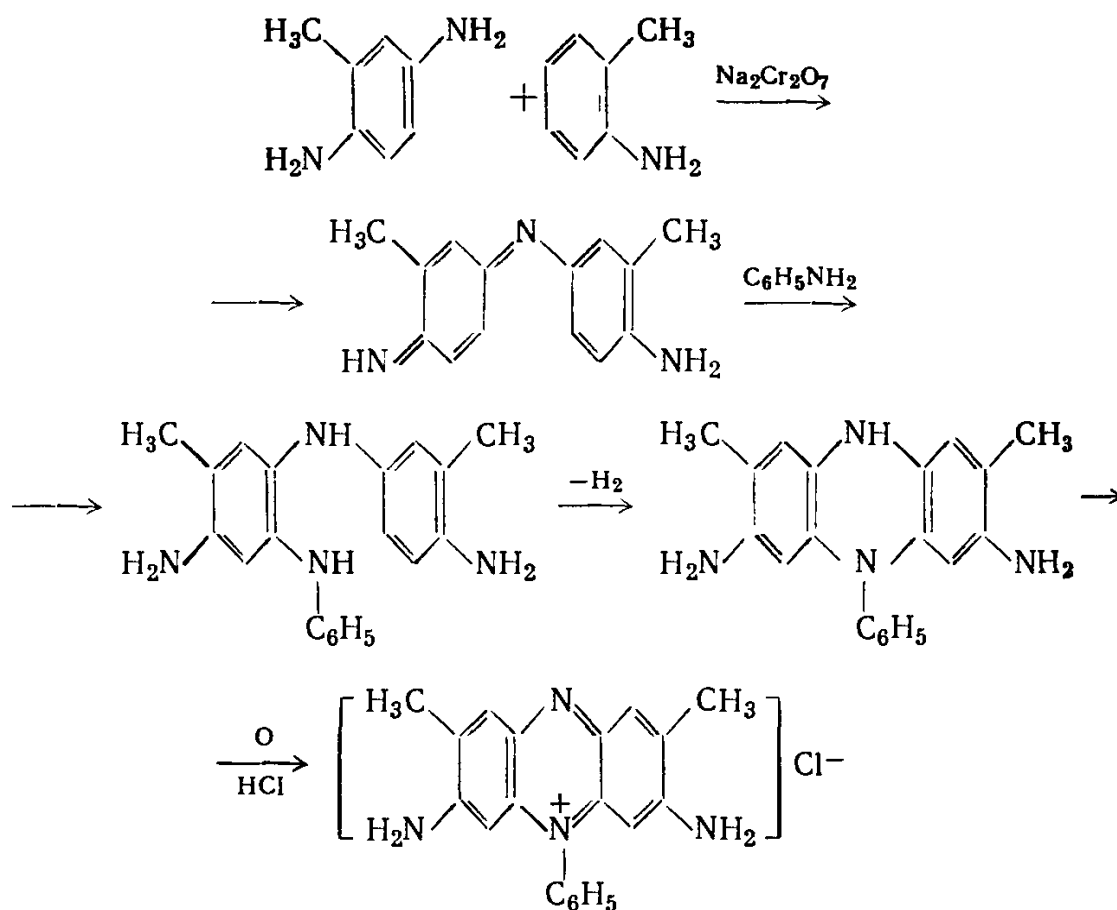
Интенсивно окрашенные стойкие соединения — хинонанилины получают в результате обмена атомов водорода в иминогруппах на ароматический остаток. Если же в *п*-положение к атому азота этих соединений ввести ауксохромные группы (NH₂, NR₂, OH), образуются красители индамины (III), инданилины (IV) и индофенолы (V)



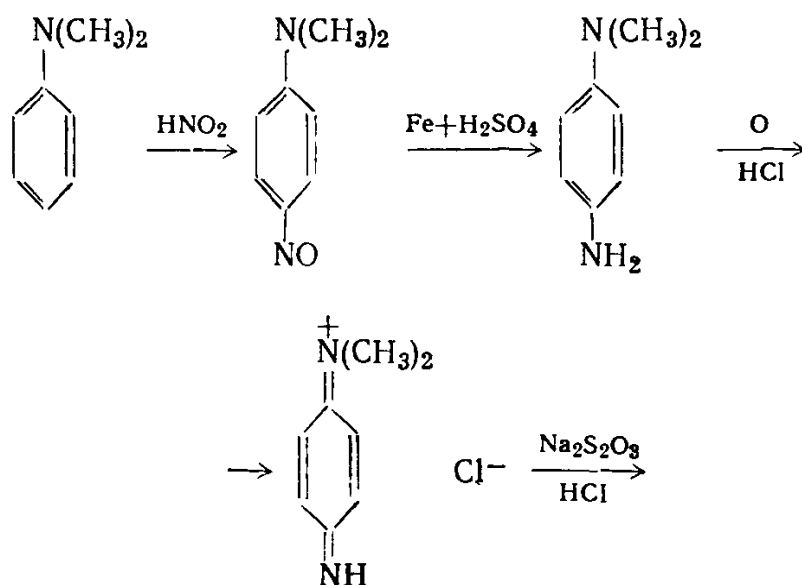
Эти красители обладают сродством к волокну и значительной красящей способностью. Если, кроме того, в *о,о'*-положениях к атому азота хинонанилина связать атомы углерода атомом азота, серы или кислорода, образуются соответственно азиновые, тиазиновые и оксазиновые красители. Они применяются для крашения хлопка, вискозного и натурального шелка, кожи, бумаги, жиров, для изготовления карандашей, чернил, лаков, полиграфических красок и т. п.

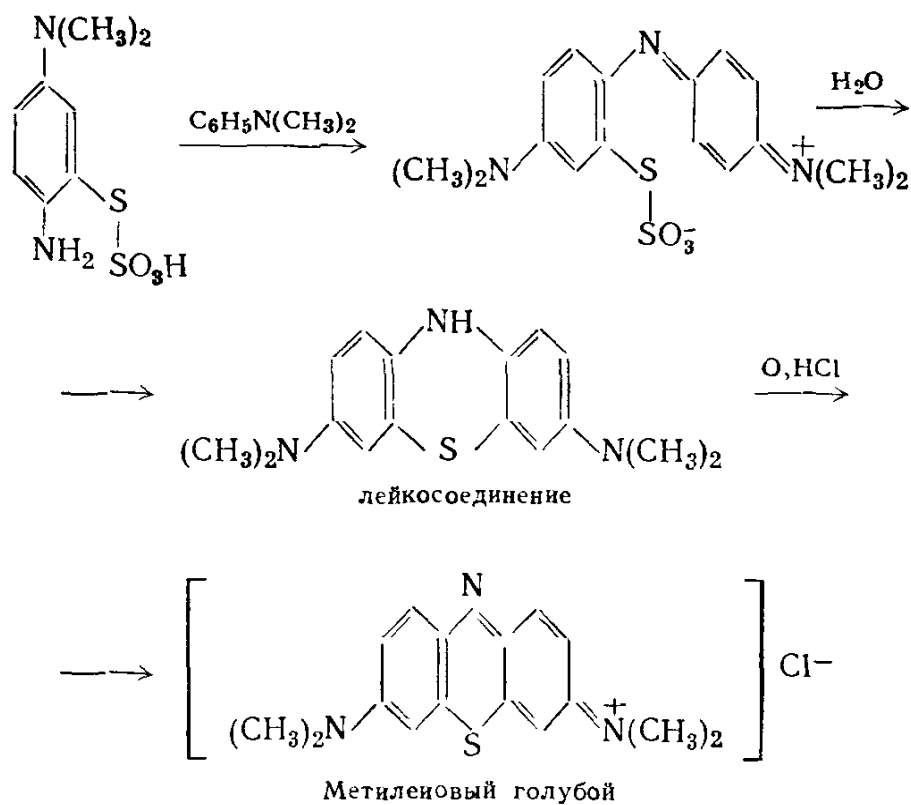
Из методов получения хинониминных красителей в лабораторном практикуме представляет интерес:

— азиновых — совместное окисление *n*-диамина с ароматическими аминами

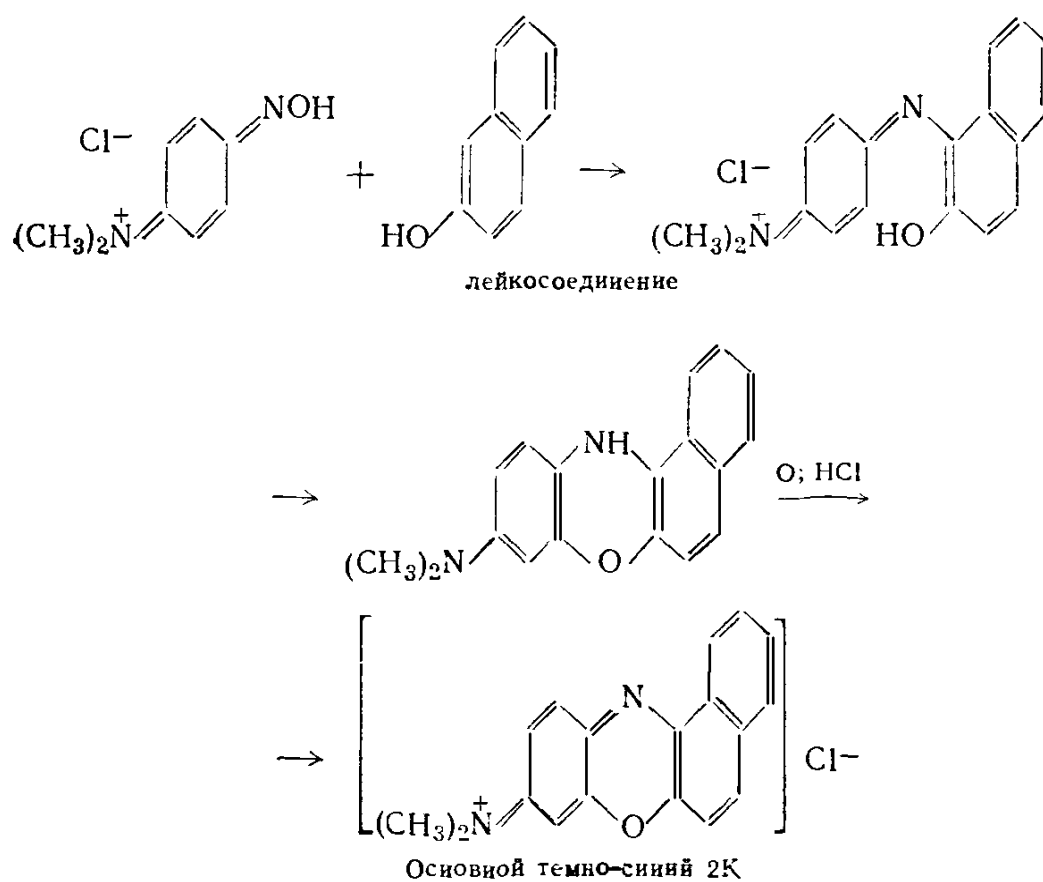


— тиазиновых — совместное окисление третичных жирноароматических аминов с диалкил-*n*-фенилендиаминтиосульфокислотой, получающейся при действии тиосульфата натрия на *n*-аминодиалкиланилин

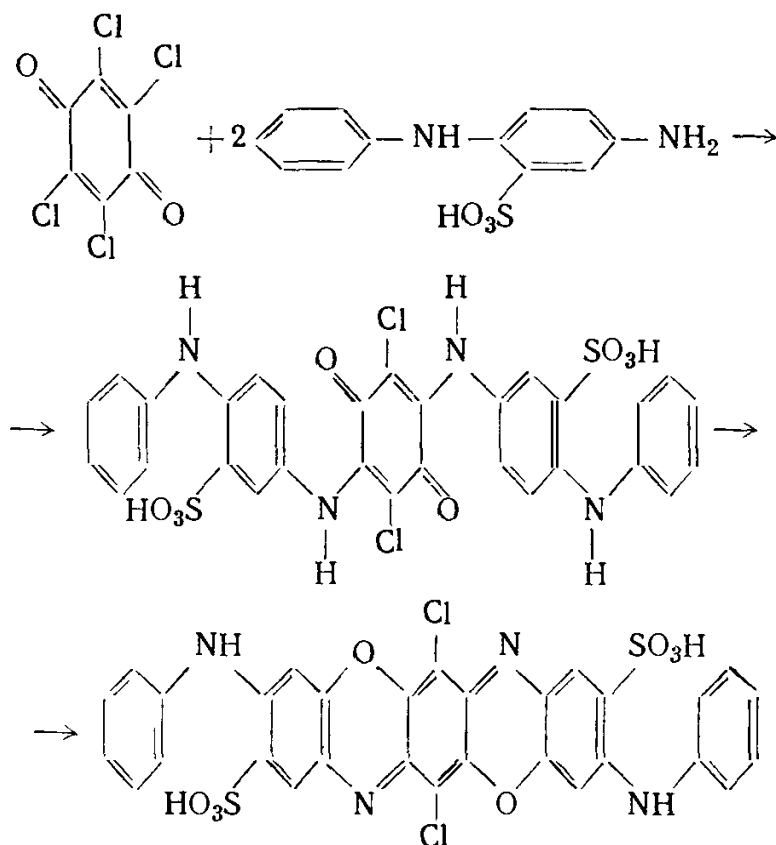




— оксазиновых — либо конденсацией нитрозодиметиланилина с β-нафтолом с последующим замыканием кольца



либо обменом хлора в хлораниле на ариламиногруппу с последующим замыканием кольца



Синтез этих красителей обычно не вызывает трудностей, не считая длительности отдельных стадий процесса.

Нитрозирование третичных жирноароматических аминов, подобно диазотированию первичных ароматических аминов (стр. 149), рекомендуется вести в толстостенном стеклянном или фарфоровом стакане, снабженном мешалкой, капельной воронкой и термометром (см. рис. 25). Нитрит натрия применяют в виде 20—30%-ного раствора. Скорость прибавления должна быть такой, чтобы температура в реакционной массе не поднималась выше 3—4°. Процесс нитрозирования проводят при внешнем охлаждении или добавлении льда в реакционную массу.

Контролируя процесс нитрозирования, добиваются того, чтобы иодкрахмальная бумажка показывала небольшой избыток азотистой кислоты.

Прерывать процесс на ночь или тем более на несколько дней на стадии нитрозирования нельзя. Желательно полученное нитрозосоединение в тот же день использовать дальше. На других стадиях процесс можно прервать в любое время. Однако лучше делать это после окончания той или иной стадии, что обычно предусматривается рецептом.

Замыкание оксазинового кольца при получении прямого ярко-голубого светопрочного рекомендуется вести олеумом концентрации не ниже 10%, но и не выше 15% свободного SO₃. Полученный

продукт, гидролизуясь, превращается в красящее вещество с фиолетовым оттенком. Такое течение процесса вполне нормально. Краситель голубого цвета образуется при последующей сушке и растирании.

Качество красителя определяют колористически или колориметрически. Выход хинониминовых красителей рекомендуем выражать в граммах технического и типового красителя.

МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ ПРИ СИНТЕЗЕ ХИНОНИМИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

1. Обычно нитрозирование ведут, прибавляя нитрит натрия к кислым растворам солей аминов. Если его прибавлять быстро, могут выделяться окислы азота. Поэтому нитрозировать только в вытяжном шкафу.

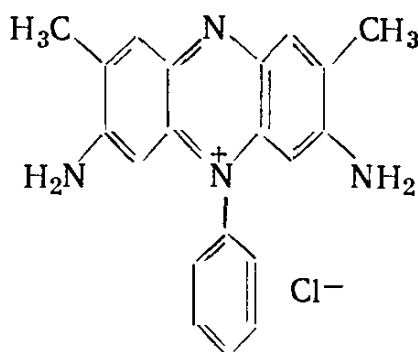
2. О предосторожности работы с аминами см. стр. 10, 22, 34, с олеумом — стр. 10.

3. Аминоазотолуол восстанавливают в сильно солянокислой среде. Реакция сопровождается выделением водорода. Поэтому эту стадию процесса вести в вытяжном шкафу. Нельзя нагревать реакционную колбу на плитке с открытой спиралью, а тем более на открытом огне.

АЗИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Сафранин

Мол. м. 370,9



Восстановление аминоазотолуола

В четырехгорлую колбу емкостью 1 л, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, загружают 22,5 г (0,1 моль) тонко измельченного аминоазотолуола, 100 мл воды и 100 мл концентрированной соляной кислоты. Смесь на электрической плитке с закрытой спиралью нагревают до 90—95° и, интенсивно размешивая, вносят в нее небольшими порциями 45 г чугуновой пыли. Когда внесут весь чугун, смесь продолжают размешивать при кипении до полного восстановления аминоазотолуола. Реакцию считают окон-

После восстановления реакционную массу разбавляют водой до 0,5 л; шлам отфильтровывают и промывают водой.

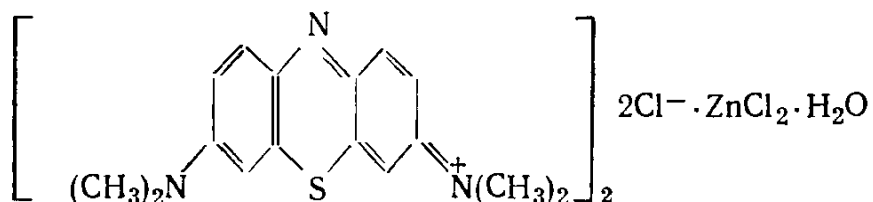
Фильтрат и промывные воды переливают в ту же четырехгорлую колбу емкостью 1 л, охлаждают до 10° и добавляют к ним 100 г мрамора или порошка мела. Смесь охлаждают до 0° льдом с солью. Хорошо размешивая, вливают в нее также охлажденные до 0° сначала раствор 77,5 г (0,26 моль) кристаллического бихромата натрия в 100 мл воды, затем раствор 17 г (0,13 моль) солянокислого аннина в 30 мл воды. Реакционную смесь размешивают при $18-25^{\circ}$ и оставляют на ночь. На следующий день образовавшийся индамин нагревают до кипения и выдерживают около 1 ч. Индамин превращается в сафранин (красный).

Раствор красителя отфильтровывают от шлама. Шлам на фильтре промывают 200 мл кипящей воды. К фильтрату с промывными водами в фарфоровом стакане емкостью 1,5—2 л, снабженном мешалкой и термометром, прибавляют 12 мл 78%-ной серной кислоты. Раствор нагревают до 95° и прибавляют к нему соду до появления щелочной реакции на бриллиантовую желтую бумажку. Для осаждения солей железа вливают в смесь раствор 2,5 г кристаллического сернистого натрия в 10 мл воды.

Горячую смесь фильтруют. Из горячего раствора краситель высаливают поваренной солью, добавляя ее в виде тонко измельченного порошка до получения 10—15%-ного раствора. После охлаждения осадок красителя отфильтровывают и сушат при температуре около 100°.

ТИАЗИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Мол. м. 793,8



Нитрозирование диметиланилина и восстановление нитросоединения

В фарфоровом или толстостенном стеклянном стакане емкостью 250 мл, снабженном мешалкой, капельной воронкой и термометром

(см. рис. 25), растворяют, размешивая, 12,7 мл (12,1 г, или 0,1 моль) диметиланилина в 35 мл концентрированной соляной кислоты. Внося в раствор 100 г льда, охлаждают его до 0—2° и нитрозируют 7,3 г (0,105 моль) нитрита натрия, прибавляя по каплям 20%-ный раствор его. Температура не должна подниматься выше 3—4°.

Когда внесут весь нитрит, смесь размешивают еще 1 ч. Затем в нее вливают 35 мл концентрированной соляной кислоты. Нитрозосоединение, интенсивно размешивая, восстанавливают, добавляя в реакционную массу небольшими порциями 16 г цинковой пыли. Восстановление ведут при 15—20° 15—25 мин. После восстановления реакционную массу отфильтровывают от примесей. В фильтрат вносят соду до pH 7 (проба на лакмусовую бумажку).

Получение красителя

Нейтральный раствор диметил-*p*-фенилендиамина переносят в трехгорлую колбу емкостью 300—400 мл, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником. Приливают к нему 50 мл 40%-ного раствора тиосульфата натрия, раствор 9 г двуххромовокислого натрия в 20 мл воды и 15 мл ледяной уксусной кислоты. После 30-минутного размешивания при комнатной температуре смесь быстро нагревают до 75° и вносят в нее 12 мл (11,4 г, или 0,095 моль) диметиланилина в 10 мл концентрированной соляной кислоты, а также раствор 26,5 г двуххромовокислого натрия в 30 мл воды, предварительно нагретого до 70°.

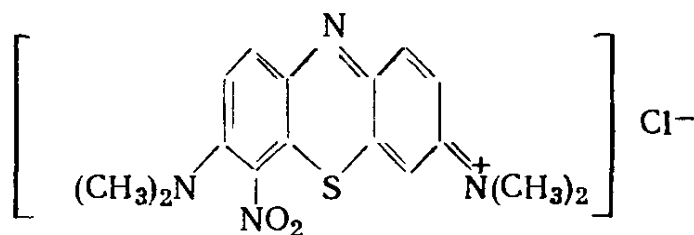
Массу нагревают до 90°, выдерживают при этой температуре 30 мин, затем охлаждают до 60° и приливают к ней разбавленную серную кислоту до pH 2—3 (проба на конго-бумажку). Выпавший краситель отфильтровывают.

Чтобы выделить краситель в виде двойной цинковой соли, пасту четыре раза, порциями по 30 мл, экстрагируют горячей водой и фильтруют. В объединенный фильтрат вносят 6 г мела, нейтрализуя тем самым среду. Горячий осадок отфильтровывают. Краситель высаливают, добавляя в раствор 20 г поваренной соли и 15 г хлористого цинка в 100 мл воды, содержащей 3,5 мл 60%-ной уксусной кислоты. По окончании высаливания краситель отфильтровывают, промывают 10%-ным раствором поваренной соли и сушат при 50°.

Выход 15—25 г, или 18—20 г типового красителя.

Метиленовый зеленый Ц

Мол. м. 364,8



Пасту красителя метиленового голубого Ц (см. его получение стр. 227) загружают в трехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную термометром и мешалкой. Приливают к ней 20 мл воды. Размешивая смесь, получают однородную суспензию. Добавляют к ней 10 мл 62%-ной азотной кислоты и 3 г нитрита натрия, растворенного в 5 мл воды. Смесь в течение часа осторожно нагревают до 50° и выдерживают при этой температуре 2 ч.

По окончании нитрования реакционную массу переносят в стакан, разбавляют ее 100 мл насыщенного раствора поваренной соли и оставляют на ночь. На следующий день осадок отфильтровывают и растворяют, нагревая не выше 50—55°, в 500 мл воды.

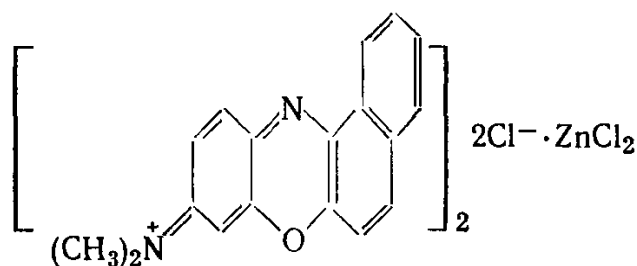
Для отделения от механических примесей раствор фильтруют горячим (50°). К фильтрату прибавляют 80 г поваренной соли и 13 г хлористого цинка. Раствор оставляют стоять на ночь. На следующий день краситель отфильтровывают и сушат в вакууме при 40—50°.

Выход 12—17 г, или 15—16 г типового красителя.

ОКСАЗИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Основной темно-синий 2К

Мол. м. 757,9



Нитрозирование диметиланилина

В фарфоровом или толстостенном стеклянном стакане емкостью 250 мл, снабженном мешалкой, капельной воронкой и термометром (см. рис. 25), растворяют, размешивая, 14 мл (13,3 г, или 0,11 моль) диметиланилина в 35 мл концентрированной соляной кислоты. Температуру раствора, охлаждая его снаружи льдом с солью и внося в него 100 г льда, доводят до 0—(−3°).

Затем раствор нитрозируют 8,3 г (0,12 моль) нитрита натрия, который прибавляют по каплям в виде 20%-ного раствора. Температура не должна подниматься выше 3—4°. Когда введут весь нитрит, смесь размешивают еще 1 ч. Осадок нитрозодиметиланилина отфильтровывают и тщательно отжимают на воронке. Высушивая пробу в вакууме при 45—55° 4 ч определяют влажность пасты.

Конденсация нитрозодиметиланилина с β-нафтолом

В четырехгорлой колбе емкостью 200—250 мл, снабженной мешалкой, термометром и обратным холодильником, растворяют

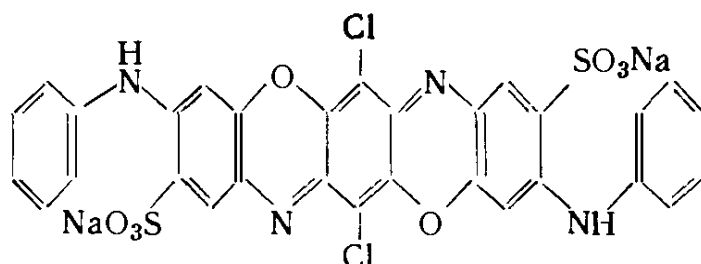
10 г (0,07 моль) β -нафтола в 40 мл этилового спирта. Раствор нагревают до 76—78°. Весьма энергично размешивая, 1 ч прибавляют к нему нагретый до 40° водноспиртовой раствор хлористого цинка и нитрозодиметиланилина. Готовят этот раствор, смешивая 10 мл 50%-ного раствора хлористого цинка с раствором пасты нитрозосоединения (10 г сухого продукта) в 40 мл спирта и 20 мл воды.

Массу нагревают 3—5 ч и оставляют на ночь. На следующий день (лучше через несколько дней) осадок красителя отфильтровывают и сушат в вакууме.

Выход 10—12 г, или 18—20 г типового красителя.

Прямой ярко-голубой светопроочный

Мол. м. 741,5



Получение 2,5-ди-(4'-аминодифениламин-2'-сульфо-кислота)-3,6-дихлорбензохинона («сульфонил»)

В трехгорлую колбу емкостью 300 мл, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, загружают 12,3 г (0,05 моль) хлоранила, 4-аминодифениламин-2-сульфо-кислоту в количестве, соответствующем 27 г (0,1 моль) 100%-ного продукта, 125 мл воды и 4,5 г (0,1 моль) окиси магния. Смесь нагревают до 60° и выдерживают при этой температуре 6 ч. После этого массу фильтруют при той же температуре и промывают водой (60°) до получения бесцветного вытека. Осадок сушат при 80°, растирают в ступке и оставляют до следующего дня.

Перед конденсацией продукт анализируют: определяют содержание воды и 2,5-ди-(4'-аминодифениламин-2'-сульфо-кислоты)-3,6-дихлорбензофенона (стр. 295).

Конденсация

В трехгорлую колбу емкостью 300 мл, снабженную мешалкой и термометром, загружают 15—20%-ный олеум и моногидрат. Олеум берут в таком количестве, чтобы при разбавлении водой, находящейся в «сульфониле», и при добавлении моногидрата концентрация его стала бы равной 7—7,5%, но не менее 110 г. Олеум охлаждают водой со льдом до 10—15°. Небольшими порциями, энергично размешивая, вносят в него 10 г 2,5-ди-(4'-аминодифениламин-2'-сульфо-кислота)-3,6-дихлорбензофенона. Температура не должна

подниматься выше 25°. По окончании загрузки массу нагревают до 55—60° и продолжают размешивать 3—4 ч.

Контроль за процессом конденсации осуществляют следующим образом. Через каждые 30 мин отбирают каплю реакционной массы, растворяют ее в 20 мл дистиллированной воды, раствор выливают поровну в две пробирки. Одну пробирку помещают в кипящую водяную баню и нагревают 5 мин. Реакцию считают оконченной, если синяя окраска раствора в обеих пробирках одинакова по оттенку. Если же в нагретой пробирке раствор имеет красноватый оттенок, то конденсацию продолжают.

Гидролиз

По окончании конденсации реакционную массу охлаждают льдом. К ней при температуре не выше 60° прибавляют по каплям, размешивая, 70 мл воды. Концентрация серной кислоты при этом должна быть 57,5—58%-ной, в противном случае добавляют воду или моногидрат.

Массу нагревают до 97—99° и размешивают при этой температуре 10—12 ч. Гидролиз считают оконченным, если капля фильтрата реакционной массы, разбавленная 10 мл дистиллированной воды, дает сиреневое или розовое окрашивание.

По окончании гидролиза массу охлаждают до комнатной температуры, выливают в 300 мл холодной воды и фильтруют. Осадок на фильтре промывают 17%-ным раствором поваренной соли до получения нейтральной реакции в фильтрате. Осадок снимают с фильтра и суспендируют в 90 мл того же раствора соли. К суспензии добавляют соду до pH 9,5—10 (проба на бриллиантовую желтую бумажку). Краситель отфильтровывают, промывают 1—2 раза 17%-ным раствором поваренной соли и сушат при 60—70°.

Выход 9—11 г, или 13—18 г типового красителя.

СЕРНИСТЫЕ КРАСИТЕЛИ

Сернистыми красителями называются продукты взаимодействия органических соединений с серой или полисульфидом натрия. Исходными органическими веществами для их получения служат амины, диамины, оксиамины, оксинитросоединения ароматического и гетероциклического рядов. Могут применяться также другие органические соединения.

Эти красители обладают высокой стойкостью к мокрой обработке и свету. К сухому и особенно мокрому трению, а также к действию хлора стойкость их мала.

Благодаря высокой стойкости, дешевизне, простоте производства и применения сернистые красители широко употребляются в крашении целлюлозных волокон. Применение их для крашения белковых волокон весьма ограничено из-за сильно щелочной среды кра-

сильной ванны. Некоторые представители этого типа красителей находят применение для крашения синтетических волокон.

Получение сернистых красителей основано на насыщении ароматических соединений при высокой температуре серой (метод запекания) или полисульфидами натрия (метод полисульфидной варки).

Запекание органических соединений с элементарной серой или полисульфидом натрия длится до 20 ч при температуре выше 200° в отсутствии растворителя. Этим методом получают красители от желтого до коричневого цвета. Последний в большой степени зависит от температуры и длительности процесса: с увеличением температуры и продолжительности процесса окраска сгущается.

Запекание в лаборатории рекомендуется проводить в фарфоровой или толстостенной стеклянной чашке с крышкой в воздушном шкафу. Можно использовать прибор для запекания в вакууме (см. рис. 5), только процесс следует вести при атмосферном давлении.

Для выделения красителя плав растворяют в кипящем растворе щелочи; просасывая через раствор воздух, осаждают краситель. Окисление ведут до получения почти бесцветного вытека. При полисульфидной плавке краситель в товарной форме получается сразу же после плавления (см. сернистый коричневый, стр. 237).

Осернение органических соединений в ароматическим методом заключается в длительном их кипячении (20—50 ч) в водной среде с полисульфидом натрия. Состав последнего близок к Na_2S_4 . В этом случае температура и продолжительность процесса оказывают такое же влияние, как при запекании. Методом варки получают красители зеленого, синего и черного цветов.

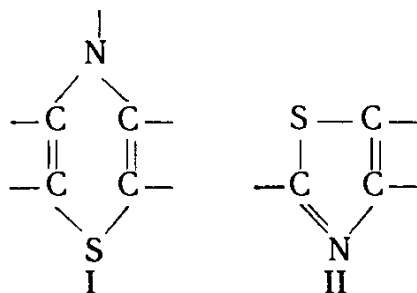
Варку красителя в лаборатории осуществляют в чугунном котелке или круглодонной колбе, снабженных обратным холодильником. По окончании варки краситель из полисульфидного раствора обычно выделяют, окисляя его кислородом воздуха (просасывание воздуха). В некоторых случаях раствор предварительно упаривают.

Получение сернистых красителей обычно не вызывает трудностей, не считая длительности самого процесса (варка или запекание). Прерывать синтезы на ночь или на несколько дней можно на любой стадии. Однако следует помнить, что продукты реакции в водной среде при длительном стоянии на воздухе могут окисляться. Поэтому при необходимости прервать процесс рекомендуется колбу или котелок охладить до комнатной температуры, а отверстия плотно закрыть пробками. Твердый продукт (плав) можно оставлять на воздухе в открытых аппаратах.

Длительность процесса получения сернистых красителей не может служить препятствием синтезу их студентами в лабораторном практикуме, так как этот процесс не требует большого внимания к себе и безусловно может выполняться параллельно с другими синтезами. Значение же этого типа красителей велико; методы получения их отличны от синтеза других типов красителей.

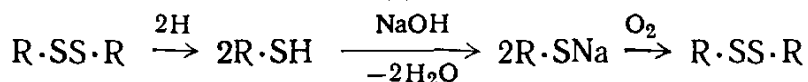
Сернистые красители представляют собою нерастворимые в воде, кислотах и органических растворителях твердые продукты. Растворяются они в растворе сернистого натрия, образуя коллоидные растворы лейкосоединений. Последние обладают сродством к целлюлозному волокну. Окраска на волокне получается в результате окисления лейкосоединения.

Химизм процесса осернения до сих пор не выяснен и строение сернистых красителей точно не установлено. Вполне установленным считается то, что в структуру молекул сернистых красителей входят гетероциклы, содержащие атомы серы. Так, синие, зеленые и черные красители содержат тиазиновое (I), а желтые, оранжевые и коричневые — тиазоловое кольцо (II)



Сера в сернистых красителях содержится также и в боковых цепях в виде сульфидной ($—S—$), сульфгидрильной ($—SH$), дисульфидной ($—S—S—$), полисульфидной ($—S_n—$), сульфоксидной ($=S=O$) и дисульфоксидной ($O=S—S=O$) групп. Эти группы

придают красителям свойства восстанавливаться и растворяться в растворе едкого натра или едкого кали и сернистых щелочей. Образуются при этом соли лейкосоединений



Получая сернистые красители, в некоторых случаях в них вводят добавки. Из таких добавок, изменяющих оттенок красителя, представляет интерес медный купорос, который синему красителю придает зеленоватый, а коричневому — красноватый оттенок.

Качество сернистых красителей в лаборатории характеризуется лишь качественными выкрасками хлопчатобумажных тканей. Количественная характеристика дается в практикуме по применению красителей методом колористического определения содержания красящего вещества (по сравнению с типовым).

Выход красителя рекомендуем выражать в граммах технического продукта и граммах типового красителя.

МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ СЕРНИСТЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

1. Осернение органических соединений и обработка плавов или растворов может сопровождаться выделением сероводорода. Поэтому эти процессы вести только в вытяжном шкафу.

О мерах предосторожности при работе с сульфидами см. стр. 46.

2. О мерах предосторожности при работе с нитритом натрия (нитрозирование фенола) см. диазотирование аминов, стр. 152.

3. О мерах предосторожности при работе с аминами, и прежде всего с бензидином (основанием), см. свойства и получение аминов, стр. 10, 22, 34, 46.

4. Получение 2,4-динитрофенолята натрия омылением щелочью динитрохлорбензола (сернистый черный) вести в котелке с асбестовой, фторопластовой или какой-либо другой прокладкой, не содержащей свинца. Свинец при работе с нитросоединениями недопустим!

Сернистый черный

Приготовление полисульфида натрия

В круглодонную колбу емкостью 300 мл с обратным холодильником загружают 25 г тонко измельченной серы, 63 г кристаллического сульфида натрия (20,5 г безводного Na_2S) и 70 мл воды. Смесь кипятят до полного растворения серы. Получают при этом полисульфид состава Na_2S_4 .

Получение красителя

В чугунный котелок с обратным холодильником емкостью 0,5 л (см. рис. 2) загружают 120 мл воды и 35 г динитрохлорбензола. Смесь, размешивая, нагревают на водяной бане до 90° и в течение 1 ч к ней приливают по каплям 35 мл 40%-ного раствора едкого натра. Когда введут всю щелочь, смесь при указанной температуре нагревают до тех пор, пока проба реакционной массы не будет полностью растворяться в воде.

По окончании гидролиза динитрофенолят охлаждают до 45° . В течение 1 ч к нему приливают раствор полисульфида. Объем в котелке доводят водой до 300 мл. Раствор медленно, примерно за 1 ч нагревают на водяной бане до 80° . Затем меняют водяную баню на баню с раствором хлористого кальция и поднимают температуру до 105° . Нагревают при этой температуре 5 ч.

Чтобы выделить краситель, реакционную массу по окончании выдержки переливают в фарфоровую чашку и упаривают на водяной бане примерно до 100 мл. К еще горячей массе добавляют 25 мл 40%-ного раствора бисульфита натрия. Краситель отфильтровывают горячим и сушат при $60\text{--}70^\circ$.

Выход 40—60 г, или 50 г типового красителя.

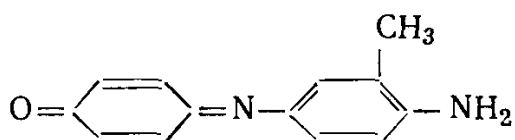
Сернистый синий К

Получение нитрозофенола

В толстостенный стакан для диазотирования или нитрозирования (см. рис. 25) емкостью 300 мл загружают раствор фенолята

натрия, полученного растворением 60 г фенола в 10%-ном растворе едкого натра, и 50 г нитрита натрия. Раствор охлаждают льдом до 0°. Затем, включив мешалку и хорошо размешивая, в смесь вливают по каплям 20%-ный раствор серной кислоты до pH 2—3 (проба на конго-бумажку). Температура не должна подниматься выше 5°. Когда внесут всю кислоту, массу размешивают еще 30 мин, после чего осадок нитрозофенола отфильтровывают и анализируют (см. стр. 330).

Получение индотолуидина



В фарфоровый стакан емкостью 200 мл, снабженный мешалкой и капельной воронкой, загружают 65 мл 78%-ной серной кислоты. Включив мешалку, к кислоте прибавляют по каплям 17 г *o*-толуидина. Образующаяся в процессе реакции соль *o*-толуидина полностью переходит в раствор; температура при этом поднимается до 40—50°. Раствор толуидина охлаждают льдом до 2—4° и, тщательно размешивая, в течение 2 ч маленькими порциями прибавляют к нему 20 г нитрозофенола в виде 40—60%-ной пасты. Температура не должна подниматься выше 5°.

После прибавления всего количества нитрозофенола массу размешивают еще 1 ч и затем охлаждают до 0°. Полученную реакционную массу медленно, хорошо размешивая, вносят в охлажденный до 0° раствор 190 г соды в 1 л воды и 0,5 кг льда. Соды берут столько, чтобы образовался гидрокарбонат. Температура при нейтрализации не должна подниматься выше 5—7°. Выделившийся индотолуидин после 10—15-минутного размешивания отфильтровывают и промывают водой.

Получение красителя

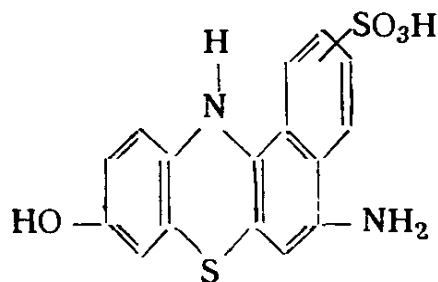
В трехгорлую колбу емкостью 1 л, снабженную прямым холодильником и термометром, заливают раствор полисульфида натрия, полученного растворением 137,5 г серы в 100 г воды и 310 г кристаллогидрата сернистого натрия (100 г безводного Na₂S). Смесь нагревают до 80—85° и прибавляют к ней пасту индотолуидина. Затем ее нагревают до кипения и отгоняют 80—100 мл воды. Заменяв прямой холодильник на обратный, реакционную смесь кипятят 25—30 ч.

По окончании выдержки через реакционную массу при 80—85° просасывают воздух до получения бесцветного или почти бесцветного вытека пробы. Краситель отфильтровывают и сушат при 70—75°.

Выход 150—200 г, или 170—190 г типового красителя.

Сернистый зеленовато-синий

Получение лейкоиндоанилина



В фарфоровом стакане емкостью 700—800 мл, снабженном мешалкой, растворяют, размешивая, 25 г *p*-аминофенола в 200 мл 2,5%-ного раствора соляной кислоты. Через 2 ч раствор фильтруют.

Одновременно с приготовлением соли аминофенола в другом стакане растворяют 28 г 90%-ной технической Клеве-кислоты в 250 мл 2%-ного раствора едкого натра. Затем второй раствор приливают к первому, добавляют 9 г едкого натра и охлаждают льдом до 0°. Хорошо размешивая, вносят в смесь 17 г гипохлорита натрия в виде 20—40%-ного раствора (получение см. стр. 39). Температура не должна подниматься выше 1°. После этого добавляют к смеси 9,3 г сернистого натрия в виде 25%-ного раствора и размешивают ее в течение 1 ч.

Для выделения лейкоиндоанилина массу нагревают до 20° и вливают в нее концентрированную соляную кислоту до pH 2—3 (проба на конго-бумажку). Температура не должна подниматься выше 24°, иначе уменьшится выход лейкоиндоанилина. При пониженной температуре получается трудно фильтруемый осадок. Осадок лейкоиндоанилина отфильтровывают и промывают водой до исчезновения кислой реакции на конго-бумажку.

Получение красителя

В круглодонную колбу емкостью 1 л, снабженную обратным холодильником, загружают раствор полисульфида $\text{Na}_2\text{S}_{4,1}$, полученного из 65 г кристаллогидрата сернистого натрия (22 г безводного Na_2S), 28 г серы и 90 мл воды (получение см. стр. 234). Раствор нагревают до 90—95° и прибавляют к нему сначала пасту полученного лейкоиндоанилина, а затем 5,2 г медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Массу кипятят 30 ч. Прерывать процесс на ночь или тем более на несколько дней следует не раньше чем через 6—8 ч после начала кипения. При этом колбу, предварительно охлажденную до комнатной температуры, следует закрыть резиновой пробкой.

По окончании варки реакционную массу фильтруют. Фильтрат, продувая через него воздух, окисляют до тех пор, пока проба на фильтровальной бумаге не даст бесцветного или почти бесцветного вытека. Краситель отфильтровывают и сушат.

Выход около 150 г типового красителя.

Сернистый синий светопрочный

В трехгорлую колбу емкостью 300 мл, снабженную мешалкой, термометром и прямым холодильником, загружают раствор полисульфида натрия $\text{Na}_2\text{S}_{3,65}$, полученного из 83 г кристаллогидрата сернистого натрия (27 г безводного Na_2S) и 30 г серы. Раствор нагревают до кипения, после чего к нему 10—15 мин небольшими порциями прибавляют 20 г 2,4-динитро-4'-оксидифениламина. Смесь нагревают до 112—115° и выдерживают при этой температуре 3 ч. Затем плав быстро разбавляют 100 мл воды. Массу, размешивая, выливают в 300 мл насыщенного раствора поваренной соли.

После 2-часового размешивания смесь оставляют на ночь. На следующий день осадок отфильтровывают и промывают насыщенным раствором поваренной соли. Далее пасту растворяют в 100 мл 20%-ного раствора едкого натра и окисляют, продувая через нее воздух. После 8-часового окисления реакционную массу выливают в фарфоровую чашку и выпаривают на водяной бане. Сушат краситель при 95—100°.

Выход 45—60 г, или 50 г типового красителя.

Сернистый желтый

Тщательно растертую смесь 57 г серы, 10 г *n*-толуидина и 23 г бензидина загружают в толстостенную стеклянную чашку. Чашку закрывают крышкой и нагревают в сушильном шкафу 10 ч при 180—200°.

По окончании запекания измельченный в порошок плав вносят в 100 мл 40%-ного раствора едкого натра и кипятят 7 ч в колбе с обратным холодильником. Затем массу разбавляют водой до 0,4 л и, заменив обратный холодильник барботером, при 50° просасывают через нее воздух до получения почти бесцветного вытека. Осадок красителя отфильтровывают и сушат при 90—100°.

Выход 45—60 г, или 55—60 г типового красителя.

Сернистый коричневый

В четырехгорлую колбу емкостью 300 мл, снабженную термометром, мешалкой и прямым холодильником, загружают раствор полисульфида, полученного из 44 г кристаллогидрата сернистого натрия и 20 г серы. Раствор нагревают до 100° и постепенно, маленькими порциями, в течение 1 ч вносят в него 19,3 г смеси 1,5- и 1,8-динитронафталина. При этом происходит частичная отгонка воды. Температура в реакционной массе постепенно поднимается до 112°.

В массу вносят 2,5 г медного купороса. Заменив прямой холодильник на обратный, кипятят смесь 15 ч (температура 112—115°). Далее к ней добавляют 16 г едкого натра в виде 30%-ного раствора и отгоняют воду до тех пор, пока температура в реакционной массе не достигнет 125°.

Полученную пасту переносят на противень для запекания и нагревают в шкафу 5 ч при 230° и 12 ч при 275°. По окончании запекания стекловидную массу растирают в ступке до тонкого порошка. В таком виде краситель получается в выпускной форме.

Выход 30—32 г, или 30 г типового красителя.

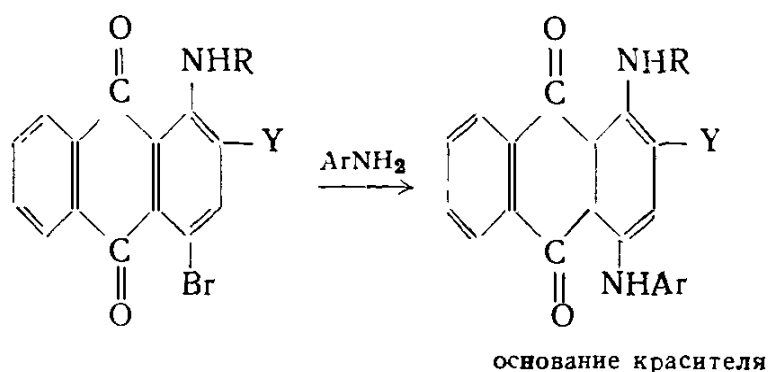
АНТРАХИНОНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Антрахиноновые красители являются производными антрахинона, содержащими в своей молекуле не менее двух ауксохромных групп (ОН, NH₂, NHAik, NHA_g); кислотные антрахиноновые красители, кроме того, содержат не менее одной сульфогруппы. Сульфогруппа может находиться как в ядре антрахинона (кислотный синий антрахиноновый и чисто-голубой антрахиноновый 3), так и в бензольных ядрах ариламиногруппы (кислотный фиолетовый и зеленый антрахиноновый и др.). Иногда в молекуле красителя, кроме того, содержатся атомы галогена (бром, хлор).

Красители этого типа обладают высокой прочностью к различным видам обработок. Применяются они для крашения животных и синтетических полиамидных волокон. Многие из них (не содержащие сульфогрупп) применяются для крашения синтетических волокон в массе.

Получаются антрахиноновые красители в основном методом обмена галогена (брома) или оксигруппы на ариламиногруппу. Для придания растворимости красителю в воде основание красителя далее сульфируется слабым олеумом (5—15%-ным).

Замена брома в 1-амино-2,4-дибром-, 1-метиламино-4-бром- и 1-амино-2-сульфо-4-бромантрахиноне и других бромзамещенных антрахинона и его производных ариламиногруппой осуществляется нагреванием их с избытком ароматического амина в присутствии солей меди или уксуснокислого натрия

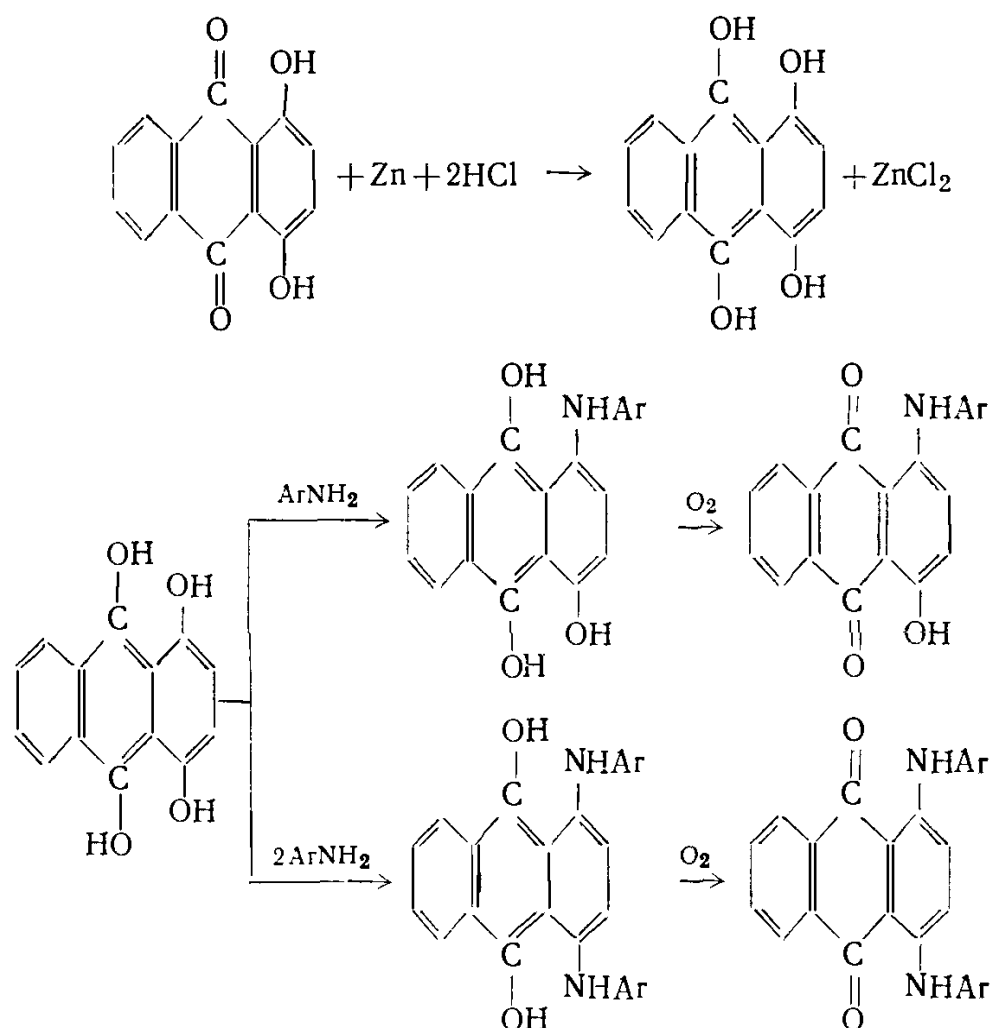


R = H, CH₃

Y = H, Br, SO₃H

Из реакций замещения ОН-группы в оксиантрахинонах представляет интерес получение оснований фиолетового и зеленого антрахинонового красителя. Лейкохинизарин и избыток арома-

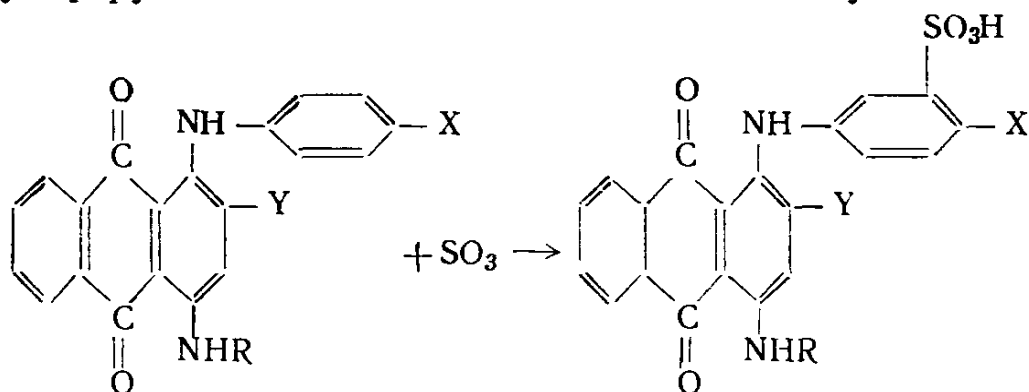
тического амина нагревают в метиловом спирте в присутствии борной кислоты. Получающийся лейко-1,4-диариламиноантрахинон окисляют кислородом воздуха



Для этой группы красителей в качестве ароматических аминов чаще всего применяют *n*-толуидин, реже анилин и другие амины. В последнее время начали приобретать значение красители, содержащие большой жирный остаток (гомологи анилина с алкилом от C₄H₉ до C₁₂H₂₅). Эти красители обладают лучшей ровняющей способностью и имеют повышенную прочность к мокрой обработке.

В лаборатории антрахиноновые красители получают обычно в трех- или четырехгорлых колбах, снабженных пропеллерной мешалкой, обратным холодильником и термометром. Контролируют процесс по оттенку раствора реакционной массы в дихлорэтаноле или другом растворителе. Основание красителя отделяется от избытка амина фильтрованием с последующей промывкой осадка раствором соляной кислоты и водой, либо горячим метиловым спиртом, в котором хорошо растворим амин при температуре выше 50—60°. Сушить основание красителя рекомендуется в небольшом вакууме при 50—60°.

Сульфировать основание обычно 5—8%-ным олеумом

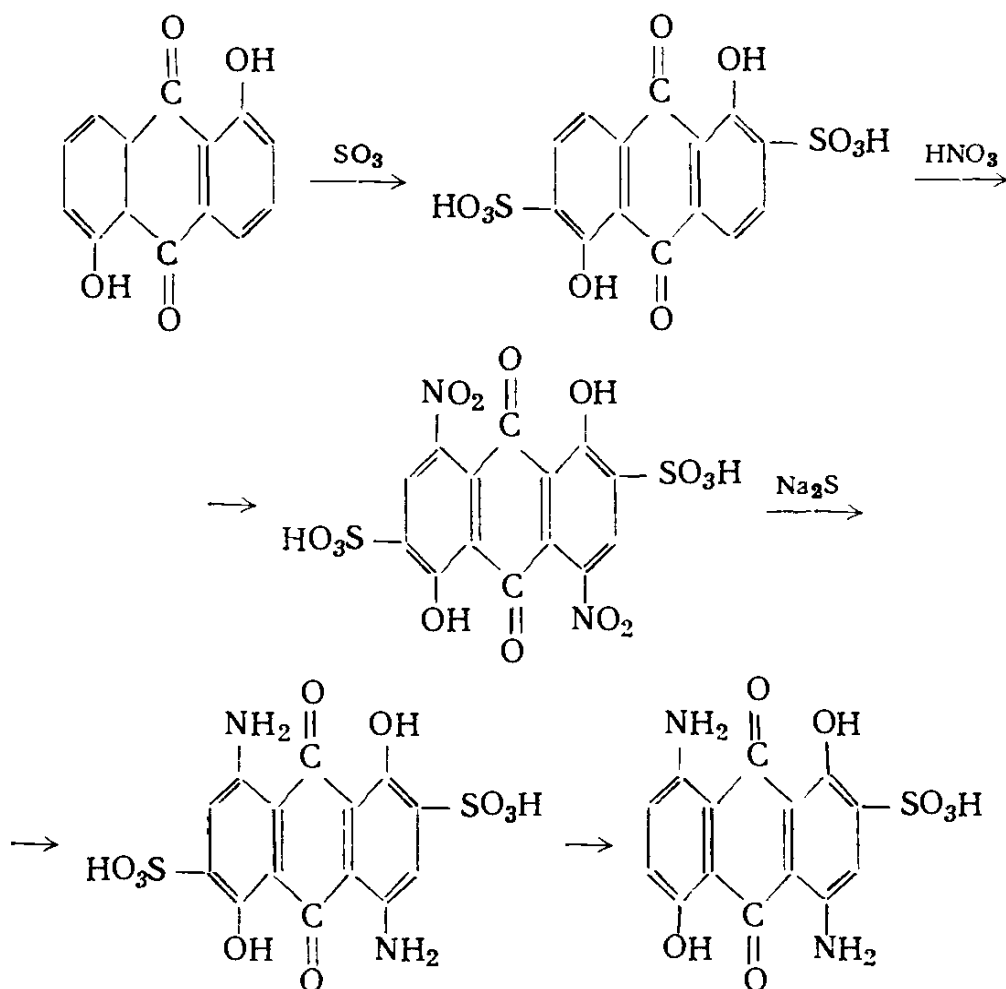


В лаборатории для сульфирования основания рекомендуется брать 10—15%-ный олеум. В этом случае, не снижая выхода, удастся провести сульфирование несколько быстрее.

Контролируют процесс по растворимости реакционной массы в воде или в растворе соды, или в водном аммиаке.

Выделяется краситель в виде натриевой соли, которую высаживают поваренной солью.

Другой способ получения кислотных антрахиноновых красителей состоит в последовательном сульфировании, нитровании и восстановлении оксиантрахинонов. Этим методом получается кислотный синий антрахиноновый



В один день синтезировать краситель обычно не удастся. Прерывать процесс на ночь или на несколько дней можно на любой стадии. Однако желательно делать это на стадии получения основания красителя перед сульфированием, что дает возможность использовать время на сушку основания красителя.

Качество красителя определяют колористически и колориметрически, сравнивая полученный краситель с типовым. Выход выражается в граммах технического и типового красителя.

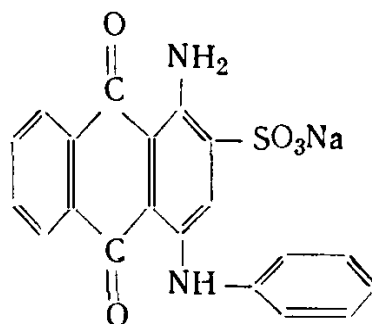
МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ АНТРАХИНОНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

1. О мерах предосторожности в работе с аминами и олеумом см. стр. 10, 22, 34, 46.

2. Метиловый спирт — яд, действующий на нервную систему и глаза. О мерах предосторожности в работе с ним см. стр. 76, 93.

Кислотный чисто-голубой антрахиноновый 3

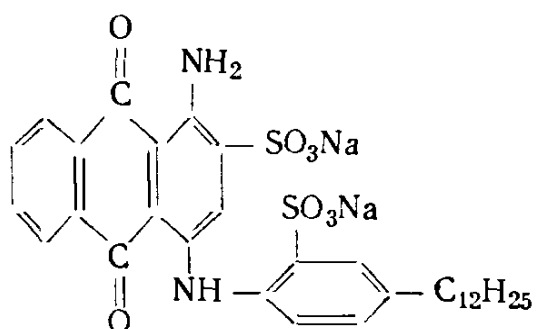
Мол. м. 416,3



В трехгорлую колбу емкостью 300 мл, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, загружают 18,6 г (0,2 моль) анилина, 21 г 90%-ной, или соответствующее количество другой концентрации, натриевой соли 1-амино-4-бромантрахинон-2-сульфокислоты, 7 г поташа, 1,2 г медного купороса и 180 мл воды. Смесь, размешивая, медленно, в течение 2—3 ч, нагревают до 90° и выдерживают при этой температуре полчаса. Охладив массу до 50°, быстро фильтруют ее с отсасыванием. Осадок снимают с фильтра и растворяют, нагревая, в 350 мл воды. Краситель высаливают поваренной солью, добавляя последнюю до получения 7—10%-ного ее раствора. Краситель отфильтровывают и сушат при 60—80°. Выход 20—24 г или 34—36 г типового красителя.

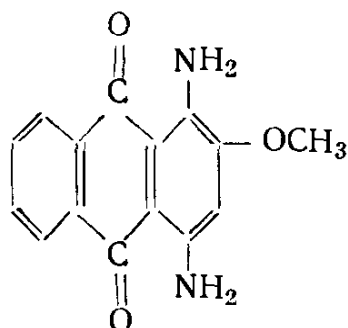
Бром в бромаминовой кислоте можно заменить *n*-алкилфениламиногруппой $\text{NH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{Alk}$; $\text{Alk} = \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_{12}\text{H}_{25}$. Но в этом случае требуется более тщательная очистка продукта: осадок 1-амино-4-(*n*-алкилфениламино)-антрахинон-2-сульфокислоты надо промывать на фильтре горячей водой и горячим метиловым спиртом.

Полученный продукт сульфатируют 15-кратным количеством 10—15%-ного олеума (см. кислотный чисто-голубой антрахиноновый, стр. 244). Этим методом из броминовой кислоты и *n*-додециланилина получают кислотный синий антрахиноновый Н



Дисперсный ярко-розовый 2

Мол. м. 268,3



Получение 1-амино-4-бензолсульфамидоантрахинон-2-сульфокислоты (сульфамидокислоты)

В трехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, загружают 300 мл воды. В нее, интенсивно размешивая, 10—15 мин вносят 22 г 90%-ной, или соответствующее количество другой концентрации, броминовой кислоты (20 г, или 0,06 моль, натриевой соли 1-амино-4-бромантрахинон-2-сульфокислоты), 12 г (0,075 моль) бензолсульфамида, или соответствующее количество *n*-толуолсульфамида, 0,5 г медного купороса и 16 г кристаллического уксуснокислого натрия.

Смесь нагревают до кипения и размешивают при этой температуре 5—6 ч. Реакцию считают оконченной, если в 0,5 мл пробы реакционной массы от добавления 4—5 мл 10%-ного раствора едкого натра не образуется осадка. Допускается лишь небольшая муть от загрязнений.

По окончании реакции массу охлаждают до комнатной температуры и фильтруют. Осадок на фильтре промывают 2%-ным раствором поваренной соли до получения слабо-розовых промывных вод и отжимают. Сушат натриевую соль 1-амино-4-бензолсульфамидоантрахинон-2-сульфокислоты при 95—100°.

Метоксилирование

В круглодонной колбе с обратным холодильником растворяют, нагревая, 22,5 г (0,4 моль) едкого кали в 70 мл метилового спирта. Раствор переносят в автоклав емкостью 200 мл с мешалкой. При 50—60° вносят в нее растертую в порошок сульфамидокислоту. Автоклав герметизируют и нагревают при 100—105° (давление до 7—8 атм) 4 ч.

По окончании выдержки, вскрыв охлажденный до комнатной температуры автоклав, переносят реакцию массу в колбу Вюрца и нагревают до 50—60°. Прибавив к массе 30 мл горячей (75—80°) воды, отгоняют спирт. Остаток охлаждают до 50—60°, разбавляют 100 мл воды и фильтруют. Осадок на фильтре промывают водой до тех пор, пока щелочность промывных вод не снизится до 1 г/л.

Сушат 1-амино-4-бензолсульфамидо-2-метоксиантрахинон (сульфоксон) при 95—100° до постоянного веса. Т. пл. 242—244° (из уксусной кислоты).

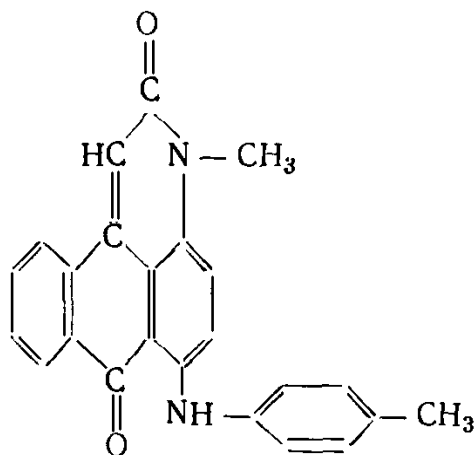
Получение красителя

В трехгорлую колбу емкостью 50—100 мл, снабженную мешалкой и термометром, загружают 92—93%-ную серную кислоту в количестве, в 5—6 раз большем сульфоксона. Интенсивно размешивая, прибавляют к ней небольшими порциями тонко измельченный сульфоксон. Массу нагревают до 40—50° и размешивают при этой температуре 1 ч. Затем ее охлаждают до комнатной температуры и выливают в 8-кратное количество воды со льдом, куда предварительно добавляют 0,1—0,2 г диспергатора НФ. Температура не должна подниматься выше 20—25°. Массу размешивают 30—40 мин при комнатной температуре. Краситель отфильтровывают и сушат при 95—100°.

Выход 3—9 г (60—70% от теоретического). Т. пл. не ниже 220°.

Красный для полиамидов

Мол. м. 366,2



В четырехгорлую колбу емкостью 350—400 мл, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, загружают 85 г (0,8 моль) *p*-толуидина. Колбу нагревают на масляной бане до 140—145°. В расплавленный толуидин, хорошо размешивая, небольшими порциями 1 ч вносят смесь 27,2 г (0,08 моль) 4-бром-*N*-метил-1,9-антрапиридоны, 9 г безводного уксуснокислого калия и 1 г уксуснокислой меди. Обмен брома на ариламиногруппу ведут при 135—140° 2—3 ч. Реакцию считают оконченной, если в хроматограмме на окиси алюминия при размывании капли хлороформом не обнаруживается бромметилантрапиридоны (отсутствие желтой полосы впереди лиловой из красителя).

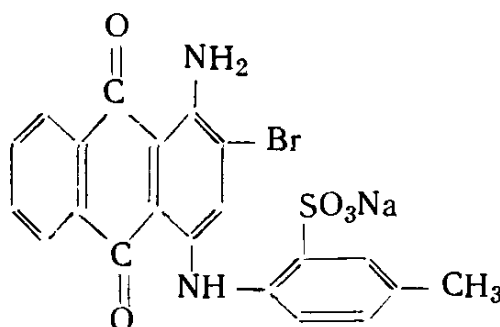
По окончании реакции массу охлаждают до 100—110°. Прибавляют к ней 200 мл изобутилового спирта или петролейного эфира. Смесь нагревают до кипения, размешивают 2—3 ч и оставляют стоять на ночь при комнатной температуре. На следующий день осадок отфильтровывают, промывают сначала изобутиловым спиртом, а затем кипящей водой до получения отрицательной реакции на ион Br⁻. Сушат краситель при 95—100°.

Выход 24—26 г (88—92% от теоретического).

Аналогично получают красители с другими ароматическими аминами. Цвет их зависит от природы и положения заместителя в бензольном ядре.

Кислотный чисто-голубой антрахиноновый

Мол. м. 495.2



Получение основания красителя

В трехгорлую колбу емкостью 200 мл, снабженную мешалкой, термометром и воздушным холодильником, загружают 3 г безводного уксуснокислого натрия и 60 г (0,56 моль) *p*-толуидина. Смесь нагревают до 140° и небольшими порциями 10—15 мин прибавляют к ней 9,5 г (0,025 моль) 1-амино-2,4-дибромантрахинона. Далее повышают температуру до 185—190° и размешивают смесь 5 ч. Реакцию считают оконченной, если раствор 1—2 капель реакционной массы в 5 мл дихлорэтана или хлороформа не будет давать такого же оттенка, как и в пробе, взятой на полчаса раньше. В случае отрицательной реакции продолжают размешивание.

По окончании конденсации температуру массы снижают до 70°. Заменяв воздушный холодильник обратным, в массу вносят 60 мл метилового спирта и размешивают смесь 15—20 мин. Затем ее фильтруют, отсасывая, и промывают три раза метиловым спиртом, беря его каждый раз 20 мл. Осадок снимают с фильтра, тщательно смешивают с 30 мл 10—15%-ной соляной кислоты, фильтруют и промывают водой. Сушат продукт при 60—80°. Выход 8—12 г.

Сульфирование

В трехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой, термометром и газоотводной трубкой, загружают 40 г 10—15%-ного олеума. Включив мешалку, вносят в нее 4 ч маленькими порциями при температуре не выше 20—25° основание красителя. Смесь размешивают еще 2 ч при комнатной температуре, затем нагревают до 30° и продолжают размешивать до тех пор, пока проба реакционной массы в 2—3 капли, разбавленная 10 мл воды, не перестанет давать осадка. Допускается лишь слабая опалесценция.

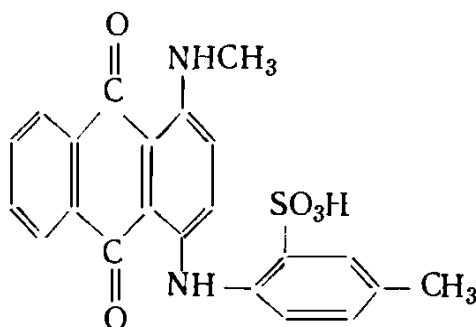
По окончании сульфирования массу охлаждают до комнатной температуры и выливают, хорошо размешивая, в 100 мл холодной воды. В воду предварительно вносят 0,5 мл раствора гидросульфита натрия и 10 г поваренной соли. Температура не должна подниматься выше 40°. Если температура поднимется выше, смесь охлаждают, добавляя к ней лед.

После 2-часового размешивания осадок красителя отфильтровывают, отсасывая, и промывают на фильтре 20—30 мл 3%-ного раствора поваренной соли. Осадок тщательно отжимают и сушат при 60—70°.

Выход 7—8 г, или 9—11 г типового красителя.

Ализарин астроль Б

Мол. м. 432,3



Получение основания красителя

В трехгорлую колбу емкостью 200 мл, снабженную мешалкой, термометром и воздушным холодильником, загружают 4 г уксуснокислого натрия и 60 г (0,56 моль) *n*-толуидина. Смесь нагревают

до 140°. Небольшими порциями 10—15 мин прибавляют к ней 9,5 г (0,03 моль) 1-метиламино-4-бромантрахинона и нагревают ее до 185—190°. Размешивают при этой температуре 4—5 ч.

Реакцию считают оконченной, если раствор 1—2 каплей реакционной массы в 5 мл дихлорэтана или хлороформа не будет давать такого же оттенка, как и раствор пробы, взятой на полчаса раньше. В случае отрицательной реакции размешивание продолжают.

По окончании конденсации реакционную массу охлаждают до 70°. Заменяв воздушный холодильник обратным водяным, вливают в нее 60 мл метилового спирта. После 15—20-минутного размешивания при 60—70° массу фильтруют и промывают на фильтре тремя порциями по 20—25 мл горячего метилового спирта. Осадок снимают с фильтра, тщательно смешивают с 30 мл 10—15%-ной соляной кислоты, фильтруют и промывают 100—150 мл воды. Сушат продукт при 60—80°. Выход 8—9 г.

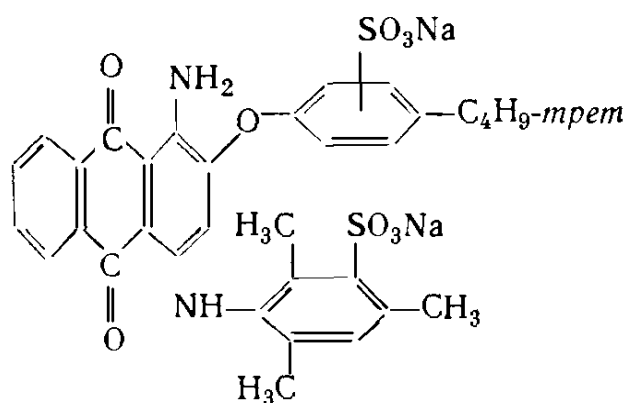
Сульфирование

1-Метиламино-4-(*n*-толил)-аминоантрахинон сульфировать аналогично основанию кислотного чисто-голубого антрахинонового (стр. 244). 8—9 г основания красителя сульфировать 40—45 г 10—15%-ного олеума.

Выход 8—10 г, или 18—20 г типового красителя.

Кислотный фиолетовый антрахиноновый К

Мол. м. 708,6



Получение 1-амино-4-мезидиноантрахинон-2-сульфокислоты

В трехгорлую колбу емкостью 200 мл, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, загружают 100 мл воды и 4,7 г 90%-ной, или соответствующее количество другой концент-

рации, броминовой кислоты (4 г, или 0,01 моль, чистой натриевой соли 1-амино-4-бромантрахинон-2-сульфоокислоты), 1 г соды и 1,4 г гидрокарбоната натрия. Смесь нагревают до 70° и прибавляют к ней 0,5 г хлорной меди, 4 г (0,03 моль) мезидина и 15 мл изопропилового спирта. Все это нагревают до 92—94° и размешивают при этой температуре 5 ч. Цвет смеси изменяется от темно-красного до ярко-синего. Процесс считают оконченным, если две пробы, взятые одна после другой через полчаса, имеют одинаковый оттенок раствора в дихлорэтаноле или хлороформе или в хроматограмме на окиси алюминия не обнаруживается броминовой кислоты.

По окончании арамирования обратный холодильник заменяют прямым и отгоняют изопропиловый спирт (13—15 мл). Массу переносят в круглодонную колбу, избыток мезидина отгоняют с паром. Осадок отфильтровывают, пасту смешивают с 50 мл 5%-ной соляной кислоты, размешивают 15 мин и вновь фильтруют. Промывают осадок на фильтре 150 мл 5%-ного раствора поваренной соли до получения нейтральной реакции в фильтрате. Сушат осадок при 100—110°. Выход 2,9—3,1 г.

*Получение 1-амино-2-(4'-трет-бутилфенол)-4-(2'',4'',6''-триметилфениламино)-антрахинона
(основание красителя)*

В четырехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой, термометром, прямым холодильником и капельной воронкой, загружают 15 г (0,1 моль) *n*-трет-бутилфенола. Колбу нагревают на масляной бане до плавления фенола. Вносят сюда же 1,4 г едкого кали в виде 40%-ного раствора. Температуру постепенно поднимают до 180° и отгоняют воду (примерно 2 мл). Затем прямой холодильник заменяют обратным и вносят в колбу продукт арамирования. Хорошо размешивая, реакционную массу нагревают при 185—190° 7 ч. Конец реакции определяют хроматографически на окиси алюминия; элюирование ведут хлороформом или четыреххлористым углеродом. Реакцию считают оконченной, если отсутствует синее окрашивание в нижней части пластинки. Место, куда было нанесено испытуемое вещество, должно быть окрашено в сиреневый цвет.

По окончании реакции массу охлаждают до 75—80° и при этой температуре к ней прибавляют 35 мл 60%-ного изопропилового спирта. Смесь кипятят 15—20 мин, интенсивно размешивая. Затем мешалку останавливают и массу при комнатной температуре оставляют кристаллизоваться на ночь. На следующий день основание красителя отфильтровывают и промывают сначала 20 мл 50—60%-ного изопропилового спирта, затем 5—10 мл воды. Сушат продукт при 100—110°. Выход 2,5—3 г.

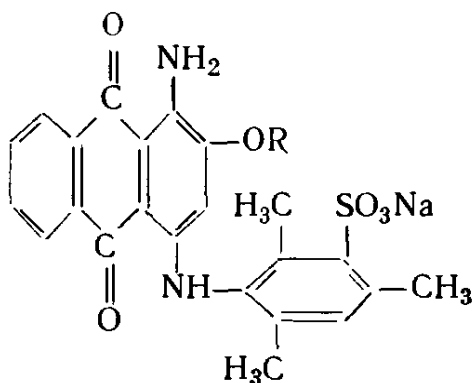
Получение красителя

Сульфорируют основание и выделяют готовый краситель методом, описанным для сульфирования основания кислотного чисто-голубого антрахинонового (стр. 244); 10%-ного олеума берут 15—16-кратное количество.

Выход 2—3 г типового красителя.

Кислотный фиолетовый антрахиноновый НК

Мол. м. 586,5—642,7



(R может быть от C_8H_{17} до $C_{12}H_{25}$).

Обмен сульфогруппы на алкоксигруппу

В трехгорлую колбу на 200 мл, снабженную мешалкой, термометром и холодильником, загружают 40 мл высокомолекулярного спирта от $C_8H_{17}OH$ до $C_{12}H_{25}OH$ и 4 г (0,07 моль) едкого кали. Смесь на глицериновой бане нагревают до 100—120° и размешивают до полного растворения щелочи. При этом отгоняется небольшое количество воды. Затем при 100° вносят в нее небольшими порциями 9 г (0,02 моль) натриевой соли 1-амино-4-мезидиноантрахинон-2-сульфо кислоты (получение см. кислотный фиолетовый антрахиноновый К, стр. 246). Смесь размешивают 3—4 ч. Реакцию считают оконченной, если в хроматограмме на окиси алюминия у старта отсутствует синее пятно.

По окончании реакции массу охлаждают до 75—80° и прибавляют к ней 140 мл 75%-ного этилового спирта. Размешивают смесь 20—30 мин и оставляют на ночь. На следующий день осадок отфильтровывают и промывают сначала водой от щелочи, а затем 50%-ным спиртом до получения бесцветного фильтрата. Сушат осадок при 50—60°.

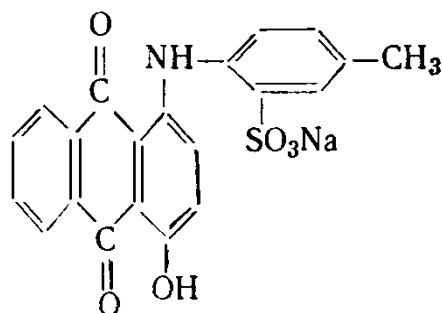
Выход 1-амино-2-алкокси-4-мезидиноантрахинона 7—7,5 г.

Сульфирование аминоксидимезидиноантрахинона ведут аналогично сульфированию основания кислотного чисто-голубого антрахинонового (стр. 244).

Выход 8—10 г.

Кислотный фиолетовый антрахиноновый

Мол. м. 431,4



Получение основания красителя

В трехгорлую колбу емкостью 200 мл, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, загружают 37 г (0,35 моль) *n*-толуидина. Колбу нагревают на водяной бане при 65° до плавления толуидина. Затем вносят в нее 12 г (0,05 моль) хинизарина, 100 мл этилового спирта, 5 мл воды, 5 мл 30%-ной соляной кислоты, 1 г борной кислоты и 0,8 г цинковой пыли. Когда внесут все компоненты, массу нагревают до 78—80° и продолжают размешивать при этой температуре 8 ч.

Араминирование считают оконченным, если растворы в дихлорэтане или хлороформе двух проб по 2—3 капли, взятых одна после другой через полчаса, будут давать одинаковый оттенок. Первую пробу рекомендуется брать не раньше чем через 6 ч после начала реакции, а дальнейшие — через каждые полчаса.

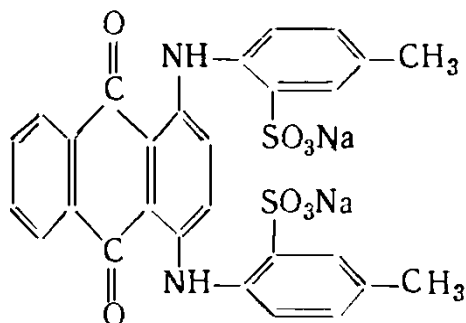
По окончании процесса массу при 78—80° фильтруют, отсасывая через нагретую до той же температуры воронку Бюхнера. Осадок на фильтре 2 раза промывают кипящим спиртом и затем 5 раз горячей водой. Сушат продукт при 80—90°. Выход — 10—12 г.

Сульфирование 1-окси-4-(*n*-толил)-аминоантрахинона (основание кислотного фиолетового антрахинонового) ведут аналогично кислотному чисто-голубому антрахиноновому (стр. 244). 10—12 г основания красителя сульфатируют 50—55 г 10—15%-ного олеума.

Выход 10—12 г, или 20—22 г типового красителя.

Кислотный зеленый антрахиноновый

Мол. м. 622,6



Получение основания красителя

В четырехгорлую колбу емкостью 400 мл, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, загружают 107 г (1 моль) *n*-толуидина. Колбу на водяной бане при 40—50° нагревают до полного расплавления толуидина. Вносят в нее, размешивая, 6,5 мл концентрированной соляной кислоты. Доведя температуру до 60—70°, смесь размешивают 15—20 мин, после чего прибавляют к ней 2 г борной кислоты и 14,4 г (0,06 моль) хинизарина. Массу нагревают до 80—85° и при этой температуре через каждые 7—10 мин в течение 1 ч небольшими порциями вносят 2 г цинковой пыли.

Когда внесут весь цинк, массу нагревают на кипящей водяной бане 3 ч и отбирают первую пробу. Араминирование считают окончанным, если раствор 2—3 капель реакционной массы в 10 мл дихлорэтана или хлороформа приобретает зеленовато-голубой цвет, по оттенку одинаковый с такой же пробой, взятой на полчаса раньше. В случае отрицательной реакции после 4-часового размешивания необходимо добавить в массу 0,1—0,2 г цинковой пыли и размешивать еще 2—3 ч.

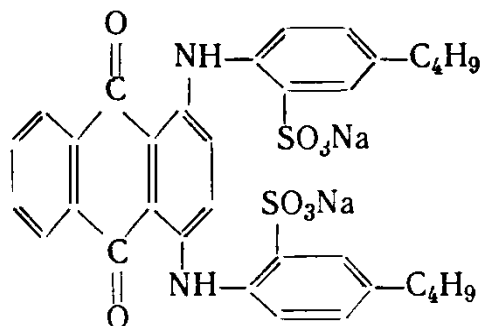
По окончании реакции горло колбочки закрывают пробкой со стеклянной трубкой, доходящей почти до поверхности реакционной массы. Присоединяют к обратному холодильнику водоструйный насос; 2 ч, размешивая, просасывают над реакционной массой воздух.

После окисления лейкосоединения массу разбавляют 175 мл метилового спирта, нагревают до 70° и размешивают при этой температуре 2 ч. Далее ее охлаждают до 45° и фильтруют, отсасывая. Осадок на фильтре промывают горячим (55—60°) метиловым спиртом до тех пор, пока фильтрат не станет окрашиваться в зеленоватый цвет. Расход спирта — около 400—500 мл. После этого осадок дополнительно промывают водой — сначала 2 раза по 30—50 мл холодной, затем 2 раза таким же объемом теплой (50°). Осадок на фильтре тщательно отжимают и сушат при 60—80°. Выход 20—23 г.

Сульфирование 1,4-бис-(*n*-толил)-диаминоантрахинона ведут аналогично тому, как это делалось при получении кислотного голубого антрахинонового (стр. 244). 20—23 г основания кислотного зеленого антрахинонового сульфировуют 90 г 10—15%-ного олеума.

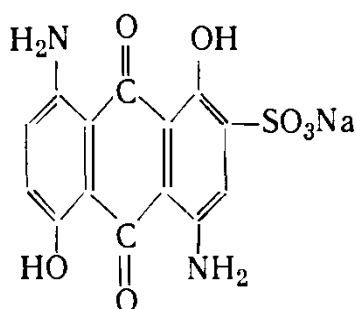
Выход 15—17 г, или 25—30 г типового красителя.

Совершенно аналогично получается кислотный зеленый антрахиноновый H₂C из хинизарина и *n*-бутиланилина с последующим сульфированием продукта араминирования



Кислотный синий антрахиноновый

Мол. м 372,3



В трехгорлую колбу емкостью 1 л, снабженную мешалкой и термометром, загружают 110 мл 96%-ной серной кислоты, 4 г борной кислоты и 8,5 г воды. После 15-минутного размешивания смеси в нее вносят в течение 1,5 ч небольшими порциями 30 г 1,5-диокси-4,8-диамино-2,6-дисульфокислоты антрахинона (сафироль Б). Все это размешивают при комнатной температуре в течение 1 ч. Затем смесь нагревают до 140—145° и выдерживают при этой температуре до конца гидролиза — примерно 2 ч. Конец реакции определяется по весьма малой растворимости реакционной массы в воде, в то время как исходный продукт растворяется сравнительно хорошо.

При положительной реакции пробы на конец гидролиза нагревание прекращают. Массу, размешивая, охлаждают до 30°. К сернокислотному раствору прибавляют воду до объема 800 мл, температура при этом поднимается до 80—82°. После 1—2-часового размешивания при этой температуре выключают мешалку и массу оставляют на ночь.

На следующий день верхний слой декантируют через фильтр и на него же переносят массу. Не снимая осадка, его промывают холодной водой до тех пор, пока не начнет растворяться сам краситель, о чем судят по окрашиванию фильтрата. На промывку расходуется от 300 до 600 мл воды. Сушат краситель при 80—100°.

Выход 22—25 г, или 30—35 г типового красителя.

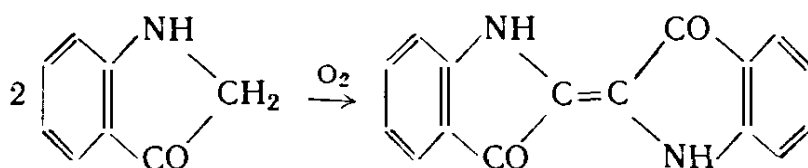
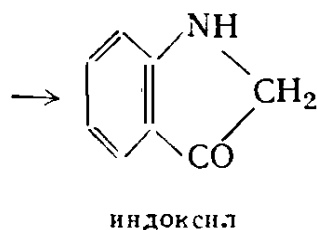
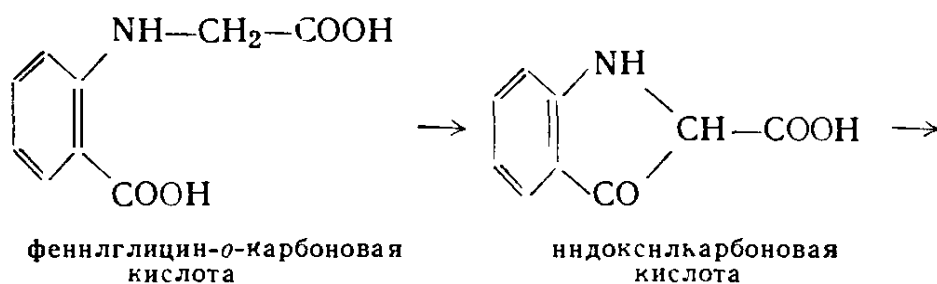
КУБОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Кубовыми красителями называются нерастворимые в воде окрашенные вещества, обладающие способностью при действии щелочного раствора гидросульфита $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ восстанавливаться, переходя в растворимую форму — соль лейкосоединения. В противоположность самим красителям, соли лейкосоединения имеют сродство к целлюлозному волокну. Окисляясь кислородом воздуха, они легко переходят на волокне в исходный, нерастворимый в воде краситель.

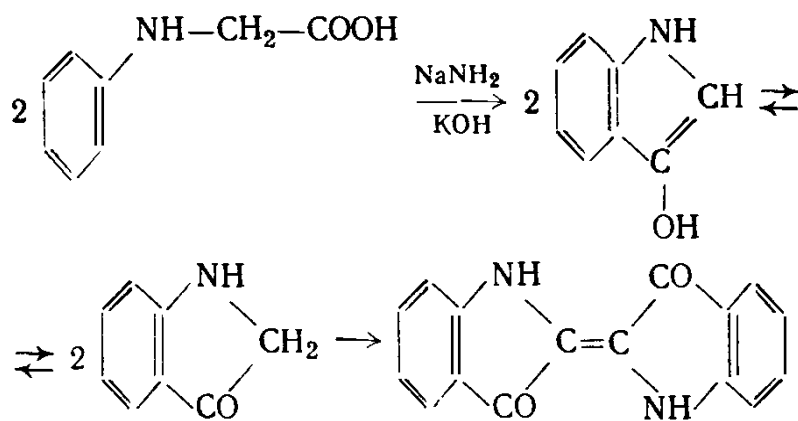
Окраски кубовыми красителями являются, пожалуй, самыми прочными. Особенно велика их прочность к мокрым обработкам, действию света и высоких температур. Несколько менее прочны они к мокрому трению. Кубовые красители находят применение в крашении текстильных волокон, резины, пластических масс. Они также применяются в лакокрасочной, полиграфической промышленности, для окраски дерева и т. п.

К типу кубовых красителей относятся индигоидные и полициклические красители. Индигоидные красители содержат цепочку

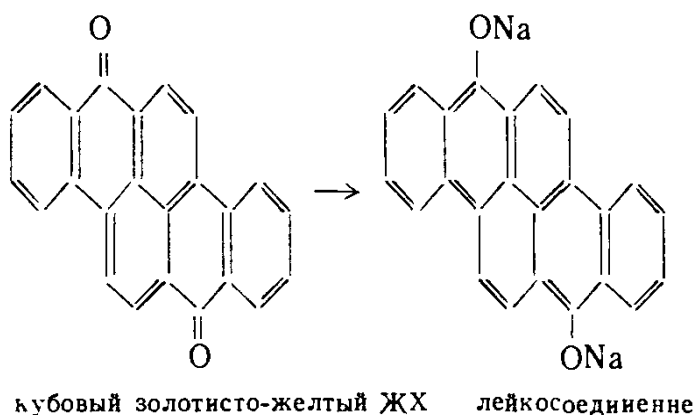
атомов $\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \text{O} \\ \parallel \quad | \quad | \quad \parallel \\ -\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}- \end{array}$ и один из гетероатомов: N или S. Одним из методов получения их является конденсация арилгликоль-о-карбоновых кислот с последующим окислением индоксила



Само индиго в настоящее время чаще получают при нагревании фенилглицина с амидом натрия до 180—240°



Полициклические кубовые красители представляют собой красители сложного строения с конденсированными ядрами и содержащие не менее двух карбонильных групп. Наличие этих групп, которые входят в систему сопряженных связей всей молекулы, придают веществу окраску, а по восстановлении их до лейкосоединения — сродство к целлюлозным волокнам. Например



кубовый золотисто-желтый ЖХ лейкосоединение

В зависимости от химической природы они делятся на несколько групп: ациламиноантрахиноновые, антрахиноназиновые, производные флавантрена, дибензпиренхинона, бензантрона и др. Способы получения их различны. Основные методы их синтеза — ацилирование и конденсация.

В лаборатории кубовые красители получают по-разному и в различной аппаратуре, обогреваемой обычно масляной баней. Индигоидные красители получают запеканием твердых продуктов в вакуум-аппаратах с последующим окислением раствора в стеклянной колбе кислородом воздуха, ациламиноантрахиноновые и кубовый голубой К — нагреванием компонентов в колбе в среде органического растворителя (нитробензола, полихлоридов). Многие образуются при сплавлении со смесью КОН и NaOH в котелках из нержавеющей стали или никеля при температуре выше 200°, кубовый золо-

тисто-желтый ЖХ — в результате конденсации в плаве $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ и т. п.

Эти процессы обычно не связаны с трудностями. Однако следует отметить, что процессы, протекающие в плавах твердых продуктов, прерывать не рекомендуется. При плавлении со щелочами следует помнить, что для этих целей берется чистая щелочь, содержащая лишь небольшую примесь солей. Карбонаты со щелочи перед плавлением следует снять вручную скальпелем.

В лаборатории при работе с малыми количествами бывает трудно получить подвижную, хорошо размешивающуюся реакционную массу из-за несоответствия загрузки с большим объемом аппарата и методом обогрева. В некоторых случаях для получения подвижной массы загрузку щелочи рекомендуется увеличить в 2—3 раза. Однако и в этом случае масса сильно загустевает, особенно к концу плавления, поэтому часто ее приходится размешивать вручную. Вылить такой плав из колбы или котелка невозможно, и его обрабатывают обычно в том же аппарате.

Качественно краситель характеризуется выкраской хлопчатобумажной ткани. Колористически и колориметрически определяют содержание красящего вещества по сравнению с типовым.

Выход красителя выражается в граммах технического и типового красителя.

МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ КУБОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

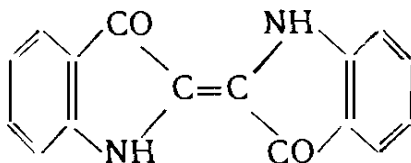
1. Ряд красителей получают запеканием или сплавлением с щелочью. О мерах предосторожности работы с твердыми щелочами и их сплавами см. щелочное плавление, стр. 65.

2. Тионилхлорид и хлористый сульфурил сильно действуют на слизистые оболочки дыхательных путей. При взаимодействии их с соединениями, содержащими группы OH , выделяются хлористый водород и сернистый ангидрид. Работать с ними только в вытяжном шкафу.

ИНДИГОИДНЫЕ КУБОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Индиго

Мол. м. 262,1



В фарфоровой ступке тщательно смешивают, растирая, 11 г (0,05 моль) сухой натриевой соли фенилглицин-о-карбоновой кисло-

ты с 3,5 г свежепрокаленной при 700° окиси кальция и со свежесплавленными 11 г едкого натра и 11 г едкого кали. Смесь ровным слоем толщиной около 1 см насыпают в толстостенную стеклянную или фарфоровую чашку. Чашку помещают в аппарат для запекания под вакуумом (см. рис. 4, стр. 17) и нагревают 2 ч при 150—160° и 6 ч при 230—240°. Вакуум в аппарате поддерживают в пределах 25—50 мм рт. ст.

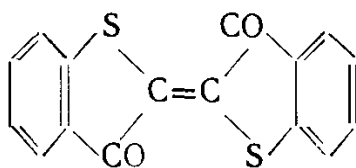
По окончании запекания плав переносят в круглодонную колбу в 1 л воды, нагревают до 80° и, закрыв колбу пробкой с барботером, просасывают через нее воздух при этой температуре до полного окисления. Реакцию считают оконченной, если фильтрат пробы (около 2 мл) реакционной массы при кипячении с красной кровяной солью не дает осадка.

После окисления осадок отфильтровывают и промывают 2—3 раза водой. Затем снимают его с фильтра и кипятят с 2—3%-ной соляной кислотой до полного растворения извести. Краситель отфильтровывают, промывают водой до отрицательной реакции на ион хлора и сушат при 70—80°.

Выход 4—6 г, или 7—8 г типового красителя.

Тиоиндиго красный С

Мол. м. 296,2



33,3 г (0,15 моль) фенилтиогликоль-о-карбоновой кислоты и 70 г твердого едкого натра тщательно смешивают в фарфоровой ступке. Смесь ровным слоем толщиной не более 1 см насыпают в фарфоровую или толстостенную стеклянную чашку. Чашку помещают в аппарат для запекания и нагревают 24 ч при 200—205° и 25—100 мм рт. ст.

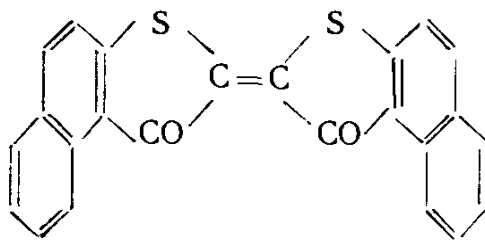
По окончании выдержки продукт измельчают и переносят в двухгорлую колбу емкостью 1 л, снабженную мешалкой и обратным холодильником. К нему приливают 700 мл воды и 60 мл концентрированной соляной кислоты. Включив мешалку, в смесь для окисления тиоиндоксид вносят 27 г порошкообразной серы и нагревают ее до 95°. Размешивают при этой температуре 3 ч.

Выделившийся краситель по охлаждении реакционной массы до комнатной температуры отфильтровывают, промывают холодной водой и сушат при 70—80°.

Выход 15—16 г, или около 20 г типового красителя.

Кубовый красно-коричневый Ж

Мол. м. 396,4



В трехгорлую колбу емкостью 50—60 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, загружают 20 мл сухого хлорбензола, 10 г треххлористого фосфора и 11 г (0,05 моль) β-нафтилтиогликолевой кислоты. Массу нагревают до 80° и выдерживают при этой температуре 30 мин. Далее, снизив температуру до 60°, вносят в нее 9 г безводного хлористого алюминия. Температуру вновь поднимают до 80° и нагревают еще 30 мин. Реакцию считают оконченной, если фильтрат пробы не перестанет давать осадок с раствором аммиака.

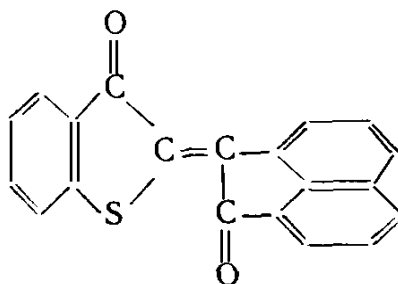
Затем реакцию массу переносят в колбу для перегонки и отгоняют растворитель с паром. 4,5-Бензотиоиндоксил отфильтровывают при 50°. Его пасту, хорошо размешивая, маленькими порциями вносят в раствор 7 г едкого натра в 20 мл спирта. Приливают сюда 300 мл нагретого до 80° щелочного раствора гидросульфита (16 г NaOH и 0,5 г Na₂S₂O₄ в 300 мл воды). Смесь размешивают 10 мин при 70—80° и фильтруют через обогреваемую воронку Бюхнера. Фильтрат должен быть прозрачным и не содержать смолы. К фильтрату в колбе Бунзена прибавляют 3 г медного купороса. Колбу Бунзена закрывают пробкой с барботером и 18—20 ч просасывают через раствор воздух.

Окисление бензотиоиндоксила считают оконченным, если фильтрат пробы (2—3 мл) реакционной массы при кипячении с красной кровяной солью не образует красителя. По окончании окисления в нагретую до 65° реакционную массу, хорошо размешивая, вливают концентрированную соляную кислоту до pH 2—3. Краситель отфильтровывают, промывают горячей водой до нейтральной реакции и сушат при 50—60°.

Выход 7—8 г, или 10—12 г типового красителя.

Тиоиндиго алый

Мол. м. 314,3



Приготовление бисульфитного соединения аценафтенхинона

В трехгорлую колбу, емкостью 300 мл, снабженную мешалкой и термометром, загружают 30 мл воды и 40 мл 36%-ного раствора бисульфита натрия, или соответствующее количество другой концентрации. Включив мешалку, к раствору бисульфита прибавляют 11,6 г (0,05 моль) аценафтенхинона в виде 32%-ной пасты. Смесь нагревают до кипения. После часового размешивания и охлаждения до 80° реакционную массу разбавляют 40 мл воды и фильтруют теплой. Промывают осадок 40 мл теплой (50—55°) воды.

Получение окситионафтенкарбоновой кислоты

В трехгорлую колбу емкостью 200 мл, снабженную мешалкой и термометром, загружают 32 г едкого натра, 43 г едкого кали и 10 мл воды. Колбу нагревают до плавления щелочи. В расплав, размешивая, при 135—145° прибавляют 27,6 г (0,13 моль) фенилтиогликоль-*о*-карбоновой кислоты, содержащей не более 15% и не менее 5% воды. Когда загрузят всю кислоту, смесь нагревают до 165—170° и размешивают при этой температуре 1 ч. Охладив плав до 125—130°, к нему медленно, по каплям, приливают 50 мл воды. Раствор выливают в стакан, колбу споласкивают 80 мл воды и прибавляют к основному раствору.

Затем массу разбавляют водой до объема 360—370 мл и охлаждают ее до комнатной температуры. Под уровень жидкости, весьма интенсивно ее размешивая и охлаждая колбу водой со льдом, вводят 50 мл 45%-ной серной кислоты.

Раствор фильтруют и промывают небольшим количеством воды.

Определение необходимого соотношения бисульфитного соединения аценафтена и окситионафтенкарбоновой кислоты

В химический стакан емкостью 100 мл, снабженный мешалкой, термометром и бюреткой, вносят 10 мл полученного раствора бисульфитного соединения аценафтенхинона и 30 мл воды. Раствор нагревают до 90°, нейтрализуют насыщенным раствором соды до появления щелочной реакции (рН 8—9) и добавляют к нему 2 г гидрокарбоната натрия. Размешивая смесь при 90°, вливают в нее из бюретки раствор натриевой соли окситионафтенкарбоновой кислоты. Для определения конца реакции каплю испытуемого раствора и предварительно нейтрализованного раствора натриевой соли окситионафтенкарбоновой кислоты наносят на фильтровальную бумагу. Место слияния вытеков быстро нагревают. Отсутствие розового окрашивания указывает на конец реакции.

Получение красителя

В трехгорлую колбу емкостью 800 мл, снабженную мешалкой, термометром и воронкой, вносят 200 мл воды, рассчитанное количество раствора натриевой соли окситионафтенкарбоновой кислоты и 0,7 г диспергатора НФ или смачивателя НБ. Раствор нагревают до 40—45°. По каплям прибавляют к нему бисульфитный раствор аценафтенхинона и 45%-ную серную кислоту до получения рН 8—9. Смесь нагревают до 90° и выдерживают при этой температуре 1,5—2 ч. Чтобы определить конец конденсации, пробу реакционной массы нагревают до кипения и фильтруют. Фильтрат собирают в две пробирки. В одну из них вносят 1—2 капли раствора окситионафтенкарбоновой кислоты, в другую — бисульфитное производное аценафтенхинона. Пробирки нагревают до кипения растворов. Ни в той, ни в другой из них не должно появиться окрашивания. Если же оно появится, к массе добавляют соответствующую составляющую и продолжают конденсацию. Горячий осадок отфильтровывают и промывают водой, нагретой до 70—60°.

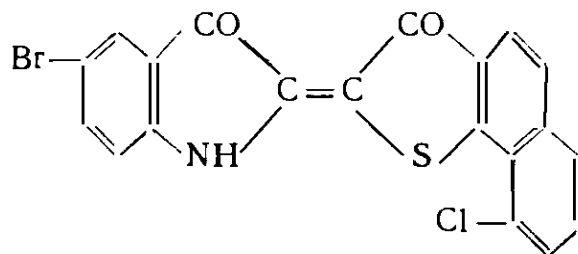
Пасту снимают с фильтра и переносят ее в 40 мл раствора гипохлорита натрия, содержащего 0,14 моль активного хлора (приготовление гипохлорита см. стр. 39). Смесь разводят 120 мл воды и, размешивая, нагревают до 90°. Обрабатывают краситель при этой температуре 4 ч. Реакцию считают оконченной, если на фильтровальной бумаге паста полученного красителя будет давать такой же оттенок, как и паста типового красителя.

По окончании гипохлоритной обработки избыток гипохлорита устраняют раствором бисульфита, проверяя полноту устранения иодкрахмальной бумажкой. Краситель фильтруют и промывают водой до получения отрицательной реакции на бриллиантовую желтую бумажку. Осадок тщательно отжимают и сушат в вакуум-сушильном шкафу при 50—60°.

Выход 12,5—13,5 г, или 15—17 г типового красителя.

Тиоиндиго черный

Мол. м. 442,8



Получение 1-хлор-5, 6-бензокситионафтена

В четырехгорлую колбу емкостью 500 мл, снабженную мешалкой, термометром и холодильником, загружают 200 мл хлорбензола.

Включив мешалку, вносят туда 6,5 г (0,023 моль) 1,8-хлорнафтил-тиогликолевой кислоты. Смесь нагревают до кипения и отгоняют воду до тех пор, пока температура в массе не достигнет 129—131°. Заменяв прямой холодильник обратным, массу охлаждают до 60°, прибавляют к ней 5 г (0,03 моль) треххлористого фосфора и размешивают ее при 80° в течение часа.

Реакцию считают оконченной, если проба 1 мл реакционной массы, обработанная 3 мл холодного (0°) раствора соды и профильтрованная, при подкислении водного слоя соляной кислотой не выделяет мути.

По окончании реакции раствор охлаждают до 40—45°. Интенсивно его размешивая и охлаждая колбу водой, полчаса при температуре не выше 50° небольшими порциями вносят в него 4 г безводного хлористого алюминия. Размешивание продолжают час.

Получение 5-бромизатинхлорида

В трехгорлую колбу емкостью 200 мл, снабженную мешалкой, капилляром и холодильником, загружают 75 мл хлорбензола и 6,4 г бромизатина. Раствор нагревают. Из него под вакуумом (500—550 мм рт. ст.) отгоняют около 7—8 мл хлорбензола и воды. Заменяв капилляр термометром и прямой холодильник — обратным, массу нагревают 10—15 мин до 90°, прибавляют к ней суспензию 8 г пятихлористого фосфора в 50 мл хлорбензола. Смесь размешивают еще 30 мин, затем быстро охлаждают до 45—50°. Бромизатинхлорид конденсируют с хлорбензоксиитонафтенем в тот же день.

Получение красителя

К охлажденному до 40° раствору хлорбензоксиитонафтена, интенсивно размешивая, 10—15 мин прибавляют хлорбензольную суспензию 5-бромизатинхлорида. Температура не должна подниматься выше 50—60°. Смесь при 50—55° размешивают еще час и определяют полноту реакции конденсации. Реакцию считают оконченной, если в отфильтрованной пробе реакционной массы от добавления хлорбензольного раствора 5-бромизатинхлорида не образуется красителя. Хлорид рекомендуется добавлять по стенкам пробирки.

По окончании конденсации реакционную массу охлаждают до комнатной температуры. В течение часа, охлаждая массу водой, по каплям прибавляют к ней 35 мл концентрированной соляной кислоты. Масса сильно пенится, разогревается, изменяется внешний вид осадка — из кристаллов с золотистым блеском он превращается в темно-синий порошок. Кроме того, наблюдается осмоление продукта реакции.

Реакционную массу переносят в колбу, вливают туда 45 мл 30%-ного раствора едкого натра, 50 мл воды и отгоняют с паром

хлорбензол. Краситель при 80—90° фильтруют; осадок на фильтре промывают горячей водой до нейтральной реакции на фенолфталеиновую бумажку. Сушат краситель в вакуум-сушильном шкафу при 40—60°.

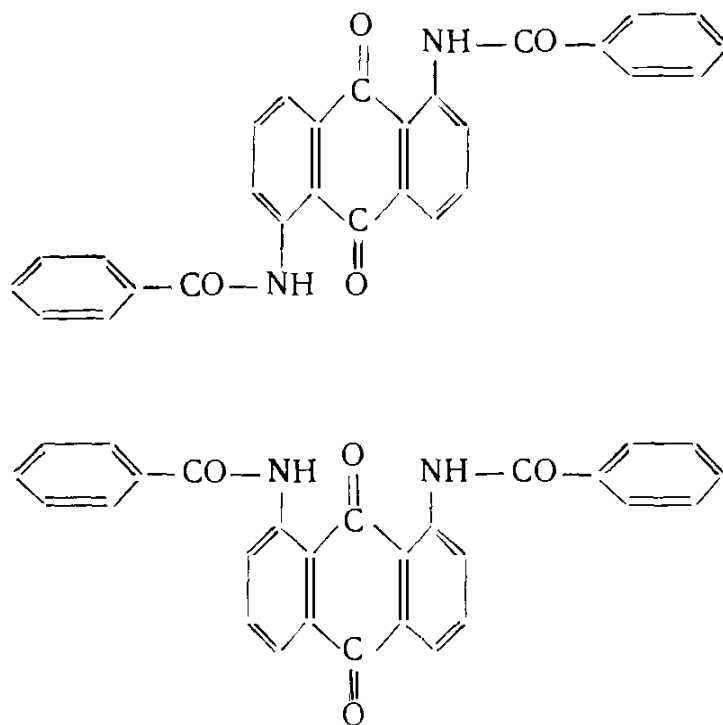
Выход 8—9 г типового красителя.

Примечание. Суспензию пятихлористого фосфора в хлорбензоле часто рекомендуется готовить хлорированием раствора PCl_3 . Для этого 5,3 г треххлористого фосфора растворяют в 50 мл хлорбензола и при 20—30° пропускают в него из баллона хлор до увеличения массы на 2,7 г

ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ КУБОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

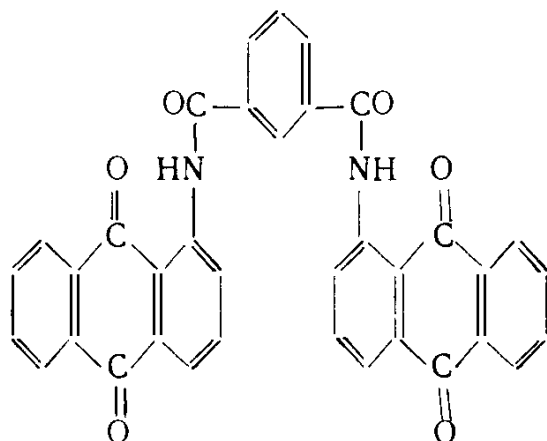
Кубовый желтый ЖХ

Мол. м. 446,4



В четырехгорлую колбу емкостью 0,5 л, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, загружают 240 г *o*-дихлорбензола или нитробензола и 12 г (0,05 моль) смеси 1,5- и 1,8-диаминоантрахинонов. Смесь на масляной бане нагревают до 130—140° и размешивают до полного растворения диамина. К раствору при той же температуре медленно, по каплям, приливают под тягой 12 мл (14 г, или 0,1 моль) хлористого бензоила. Смесь продолжают размешивать до прекращения выделения хлористого водорода. Массу охлаждают до комнатной температуры, краситель отфильтровывают и сушат при 100—110°.

Выход 20—22 г, или 25—27 г типового красителя.



В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником на 6—8 шариков, загружают 8,3 г (0,05 моль) изофталевой кислоты, 14,1 г (0,11 моль) тионилхлорида и 100 мл полихлоридов бензола или 100 мл нитробензола. Включив мешалку, колбу на песчаной или масляной бане нагревают до 70—80° и размешивают смесь 1,5—2 ч. Затем ее медленно нагревают до 140—145° и выдерживают при этой температуре до прекращения выделения хлористого водорода (проба палочкой, смоченной аммиаком, не должна давать дыма).

По окончании реакции массу охлаждают до 40—60°, прибавляют к ней 20 г (0,09 моль) α -аминоантрахинона, нагревают ее до 130° и размешивают до исчезновения аминоантрахинона.

Для определения конца ацилирования берут небольшую пробу реакционной массы, отфильтровывают ее, отсасывая, тщательно отжимают (но не промывают), осадок растворяют в ледяной уксусной кислоте. Реакцию считают оконченной, если цвет раствора желтый. Оранжево-красноватый оттенок раствора указывает на присутствие непрореагировавшего α -аминоантрахинона.

По окончании реакции краситель фильтруют при 100°, промывают горячими полихлоридами бензола или нитробензолом и тщательно отжимают. Осадок переносят в колбу для перегонки. Добавив к нему 50—100 мл воды, остаток растворителя отгоняют с водяным паром. Краситель отфильтровывают и сушат при 70—80°. Выход 17—20 г.

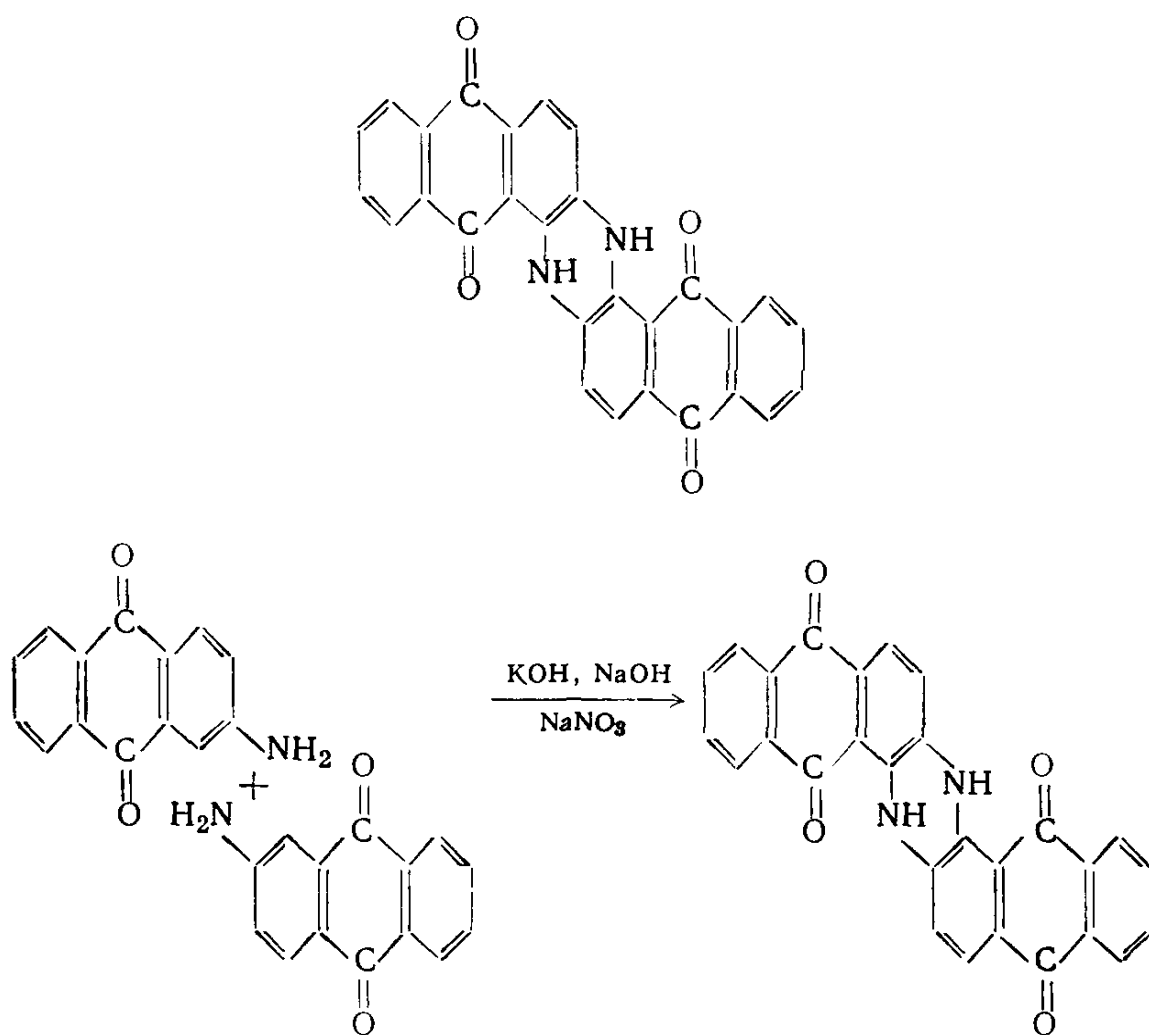
Для очистки красителя при 15—20° растирают его в ступке с 10-кратным количеством 100%-ной серной кислоты. Краситель полностью растворяется. Весьма интенсивно размешивая, сернокислотный раствор выливают в стакан с 400 г льда и 300 мл воды. Краситель отфильтровывают и промывают водой до нейтральной реакции.

Пасту переносят в четырехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой, термометром и капельной воронкой, нагревают ее на водяной бане до 80° и, включив мешалку, прили-

вают к ней по каплям 135 мл 5%-ного раствора гипохлорита натрия (получение см. стр. 39). После 2-часового размешивания при указанной температуре массу фильтруют, краситель на воронке промывают водой до отрицательной реакции на иодкрахмальную бумажку и сушат при 70—80°.

Кубовый синий О

Мол. м. 442,4



В трехгорлую колбу или котелок из нержавеющей стали на 150 мл (см. рис. 11 на стр. 63), снабженный мешалкой и термометром загружают 35 г твердого едкого кали, 20 г едкого натра, не содержащих поташа и соды, и 5 мл воды. Смесь на масляной бане нагревают до 190° и при этой температуре вносят в нее 11,2 г кристаллического уксуснокислого калия или натрия. Температуру поднимают до 210—215°. В смесь вносят сначала 22,3 г (0,1 моль) β-аминоантрахинона затем в течение 1 ч маленькими порциями — окислительную смесь состоящую из 3 г азотнокислого натрия, 5,7 г едкого кали и 2,7 г

едкого натра. Возможно вспенивание и выбрасывание массы из котелка.

Масса при конденсации и окислении сильно загустевает, поэтому ее перемешивают под конец часто вручную.

Когда внесут всю окислительную смесь, реакционную массу размешивают еще 5 мин и быстро переносят в стакан с мешалкой и термометром (в стакан налито 600 мл 5%-ного раствора гидросульфита). Смесь нагревают до 60° и размешивают ее при этой температуре 10 мин. Охладив массу до комнатной температуры, отфильтровывают лейкосоединение (чаще всего через бязь) и промывают его щелочным раствором гидросульфита до появления желтой окраски в фильтрате.

П р и м е ч а н и я: 1 Щелочной раствор гидросульфита готовят, растворяя 7—10 г кристаллического гидросульфита и 7 мл 40%-ного раствора едкого натра в 1 л воды

2 Во время промывки осадок все время должен находиться под жидкостью

Осадок лейкосоединения переносят в колбу для окисления емкостью 1 л в 500 мл 0,5%-ного раствора едкого натра.

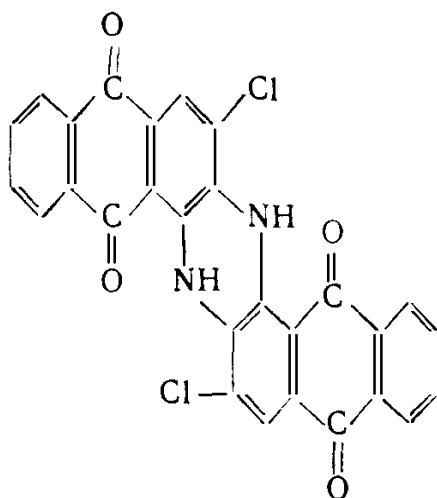
Смесь нагревают до 60°. При этой температуре через раствор просасывают воздух. Окисление считают окончанным, если вытек пробы бесцветный.

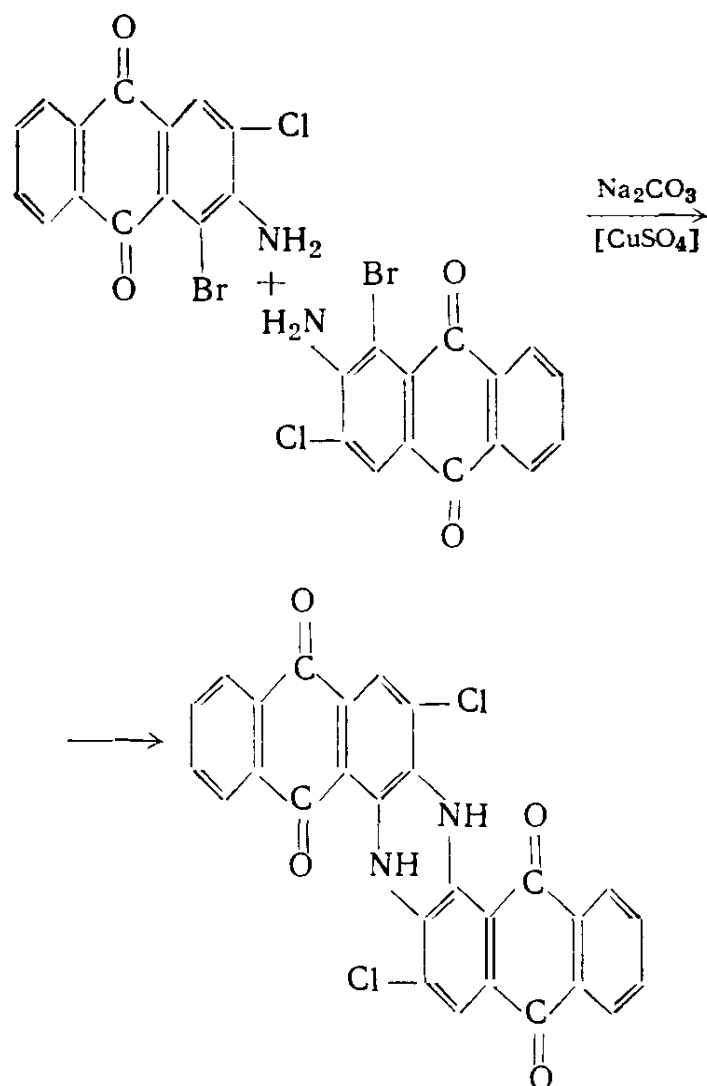
После этого реакционную массу подкисляют 15%-ной серной кислотой до кислой реакции (рН 2—3). Осадок красителя отфильтровывают и промывают сначала 0,5%-ным раствором едкого натра до получения бесцветного фильтрата, затем теплой (50°) водой до исчезновения реакции на фенолфталеиновую бумажку. Краситель сушат при 100°.

Выход 8—10 г типового красителя.

Кубовый голубой К

Мол. м. 511,0





В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой, термометром и прямым холодильником, загружают 200 г трихлорбензола, 8,4 г соды и 20 г 1-бром-2-амино-3-хлорантрахинона. Смесь, перемешивая, нагревают до 160°. Вносят в нее 2 г медного купороса. После 4-часового нагревания при 160° и отгонки воды (одновременно) прямой холодильник заменяют обратным, температуру поднимают до 200—210° и размешивают массу еще 4 ч.

Еще горячую массу фильтруют, промывают 100 мл горячего трихлорбензола и тщательно отжимают на фильтре. Осадок переносят в колбу. Остаток трихлорбензола отгоняют с паром. Краситель отфильтровывают, промывают водой до pH фильтрата 7—8 и сушат при 90°. Выход 11—13 г, или 15 г типового красителя.

Для очистки красителя его при комнатной температуре, хорошо размешивая, вносят в 45 мл моногидрата. Смесь нагревают до 50—60° и размешивают до полного растворения красителя (проба под микроскопом). К раствору 3—4 ч при температуре не выше 50—60° прибавляют по каплям 21 мл воды. После этого мешалку останавливают и массу дают отстояться в течение ночи.

На следующий день выпавший осадок сульфата отфильтровывают через стеклянное полотно или фильтр и промывают 75%-ной

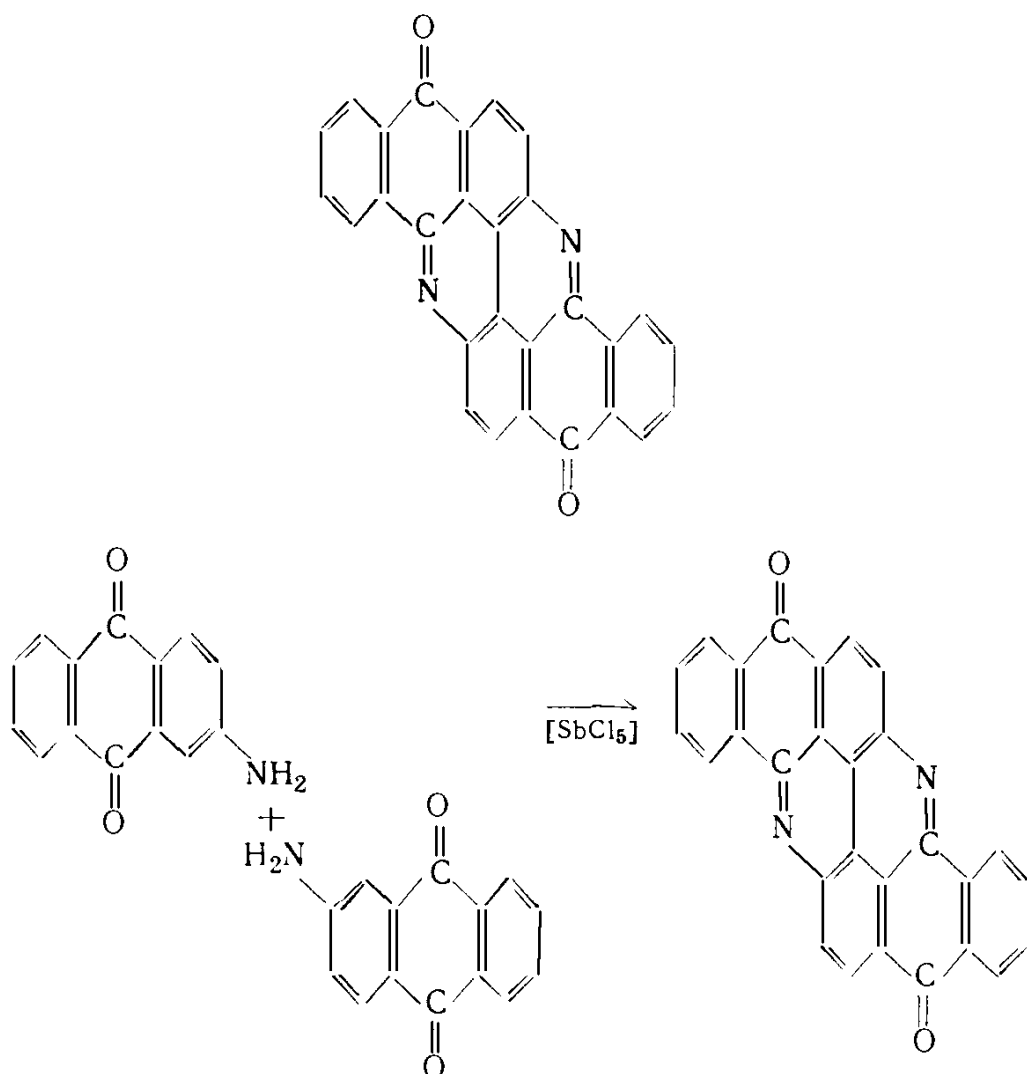
серной кислотой до тех пор, пока капля фильтрата, разбавленная водой, не будет давать осадка. Осадок с фильтра переносят в фарфоровый стакан с мешалкой, в который предварительно налито 70 мл моногидрата. Массу размешивают 1—2 ч до полного ее растворения. Раствор, размешивая, медленно выливают в литровый стакан с 500 мл холодной воды. Температура при разбавлении реакционной массы не должна подниматься выше 25—30°.

Далее раствор оставляют стоять на сутки. На следующий день выпавший краситель отфильтровывают, промывают водой до нейтральной или слабокислой реакции фильтрата (рН 6—7) и тщательно отжимают. Сушат краситель при 90°.

Выход после очистки 10—11 г.

Кубовый желтый Ж

Мол. м. 468,4



В трехгорлую колбу емкостью 200 мл, снабженную мешалкой и термометром, загружают 100 г сухого нитробензола и 25 г пятихлористой сурьмы. Колбу медленно нагревают на масляной бане. Одновременно с этим 20—25 мин небольшими порциями вносят

в нее 11,2 г (0,05 моль) β -аминоантрахинона. β -Аминоантрахинон прибавляют с такой скоростью, чтобы при 70° загрузка была закончена.

Когда внесут весь β -аминоантрахинон, реакционную смесь медленно нагревают до 200—204°, выдерживают ее при этой температуре 1,5 ч, затем охлаждают до комнатной температуры и оставляют стоять до следующего дня.

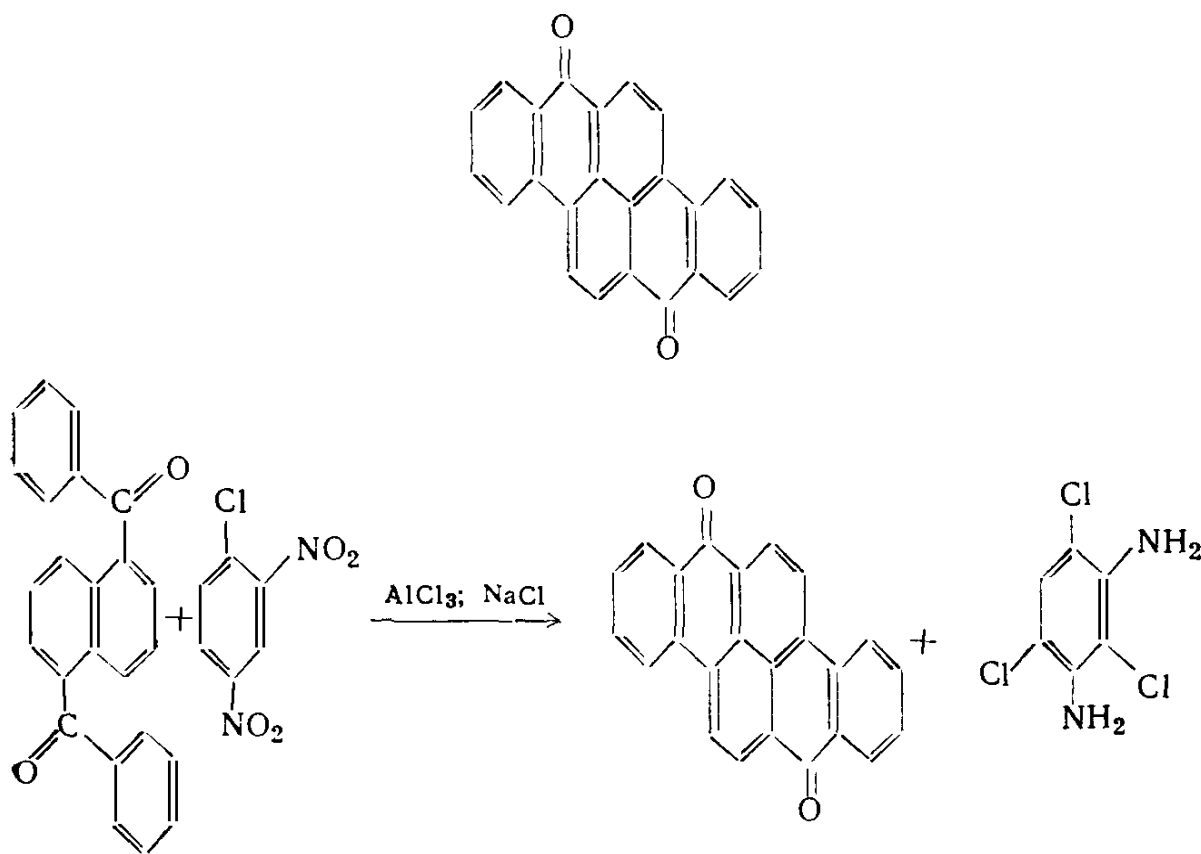
Через сутки осадок отфильтровывают и промывают сначала 75—100 мл нитробензола, затем 100 мл метилового спирта. С целью удаления следов соединений сурьмы краситель 30 мин кипятят с 10%-ной соляной кислотой. Вывод технического продукта 6—8 г.

Полученный продукт, немного нагревая, растворяют в концентрированной серной кислоте. На 1 г технического продукта берут 8 мл кислоты. Через 30 мин сернокислотный раствор, интенсивно размешивая, выливают в 150 мл воды и фильтруют. После промывания осадка на фильтре водой до исчезновения кислой реакции на конго-бумажку его переносят в 150 мл 10%-ного раствора едкого натра. Смесь нагревают до кипения и в этом состоянии 15—20 мин пропускают через нее струю хлора. Краситель отфильтровывают, промывают водой и сушат при 60—70°. Цвет красителя — ярко-желтый.

Выход 4—5 г.

Кубовый золотисто-желтый ЖХ

Мол. м. 332,3

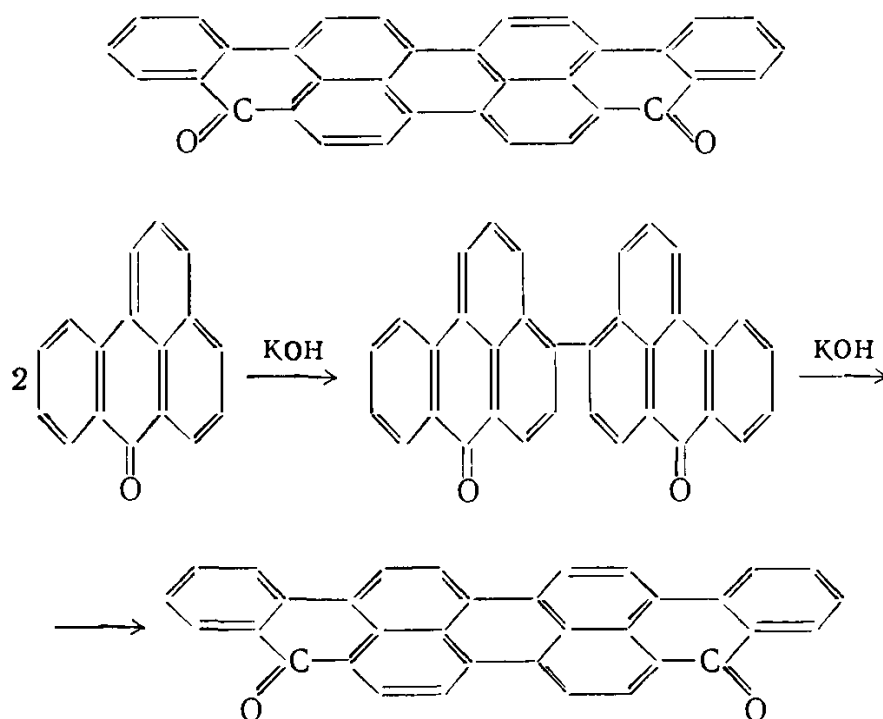


В трехгорлую колбу емкостью 200—250 мл, снабженную мешалкой и термометром, загружают 155 г безводного хлористого алюминия и 17 г хлористого натрия. Колбу нагревают на масляной бане до плавления смеси. Размешивая смесь, полчаса вносят в нее 16,8 г (0,05 моль) 1,5-дibenзоилнафталина. Плав нагревают 3 ч при 160—165°. Небольшими порциями вводят в него 10,2 г 2,4-динитрохлорбензола (возможно вспенивание!). После 2-часового размешивания реакционную массу выливают в 500 мл воды. Выделившийся краситель отфильтровывают, промывают 100 мл горячей воды (90—95°) и сушат при 60°.

Выход 13—15 г, или 15—18 г типового красителя.

Кубовый темно-синий О

Мол. м. 456,5



В котелок из нержавеющей стали (или трехгорлую колбу) емкостью 150—200 мл, снабженный мешалкой и гильзой для термометра (см. рис. 11 на стр. 63), загружают 120 г тонко измельченной твердой смеси едкого натра и едкого кали (1 : 1), не содержащих карбонатов. Котелок нагревают до плавления щелочи. 15 мин вносят в него растертую в порошок смесь 23 г (0,1 моль) бензантрона и 21 г безводного, сплавленного, уксуснокислого натрия. Температуру поднимают до 225° и выдерживают смесь при этой температуре 45—50 мин.

Плав выливают в стакан с 500 мл 1%-ного раствора гидросульфита натрия, охлажденного 500 г льда. Котелок обмывают тем

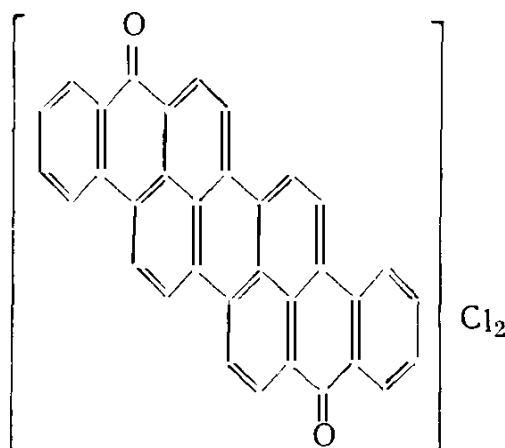
же раствором гидросульфита. Промывной раствор присоединяют к основному раствору. Полученный куб нагревают до 60° и выдерживают при этой температуре 30 мин. Раствор фильтруют, осадок промывают теплым (60°) щелочным 1%-ным раствором гидросульфита (приготовление см. кубовый синий О, стр. 262) до исчезновения фиолетово-красного окрашивания, свойственного кубу.

Для выделения красителя через теплый (60—65°) фильтрат с промывными водами 5—6 ч продувают воздух. Окрашивание исчезает. Краситель отфильтровывают теплым (60°). Промывают его сначала 0,5%-ным раствором едкого натра до заметного уменьшения зеленой флуоресценции фильтрата, затем — горячей водой. Сушат краситель при 100°.

Выход 9—10 г.

Кубовый ярко-фиолетовый К

Мол. м. 525,5



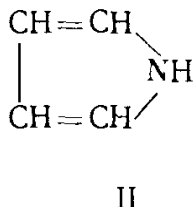
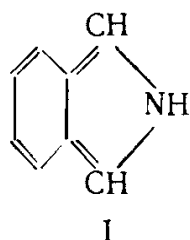
В трехгорлую колбу емкостью 350 мл, снабженную мешалкой, холодильником и термометром, загружают 30 г хлористого сульфурила. Включив мешалку, осторожно прибавляют 0,8 г пиридина и 5 г тонко измельченного, просеянного через сито № 20, сухого изовиолантрона (изодибензантрона). После 2—4-часового размешивания при 25—28° смесь оставляют на ночь при комнатной температуре. На следующий день в реакционную массу медленно, по каплям, прибавляют 30 мл 96—98%-ной серной кислоты. Смесь нагревают до 40° и отгоняют от нее избыток хлористого сульфурила. Заканчивают отгонку при 75°.

К массе приливают 250 мл воды. Краситель отфильтровывают, промывают теплой водой до нейтральной реакции и сушат при 60—70°.

Выход 4—5 г.

ФТАЛОЦИАНИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

По своему строению фталоцианиновые красители являются производными изоиндола (I)



В основе фталоцианиновых красителей лежит способность пиррола (II) давать комплексные соединения с металлами. Первый краситель, открытый в 1928 г., представлял собою железный комплекс.

Практическое значение получили медные и некоторые другие комплексы.

Эти красители обладают весьма большой прочностью. Так, например, один из самых важных их представителей — пигмент голубой фталоцианиновый — устойчив при температуре до 500° к кипящей соляной кислоте и расплаву щелочей. Он не растворяется в воде и органических растворителях. Растворяется только в концентрированной серной кислоте. Обладает большой светопрочностью. Благодаря этому и чистоте оттенка находит применение в изготовлении полиграфических красок для трехцветной печати, в производстве лаков и красок, для окраски резины, пластических масс и пр.

Одним из способов получения этого красителя является запекание смеси фталевого ангидрида, мочевины и хлорной меди при 180°. Очистка красителя после отмывки от растворимых соединений производится переосаждением из раствора в концентрированной серной кислоте.

Хлорирование пигмента голубого фталоцианинового газообразным хлором в расплаве смеси хлористого алюминия и хлористого натрия приводит к получению зеленого пигмента с количеством атомов хлора от Cl₁₄ до Cl₁₆ на одну молекулу голубого красителя. Этот краситель очень прочен и также широко применяется.

Качество красителей устанавливают анализом.

Выход выражают обычно в граммах технического и чистого красителя.

МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ФТАЛОЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

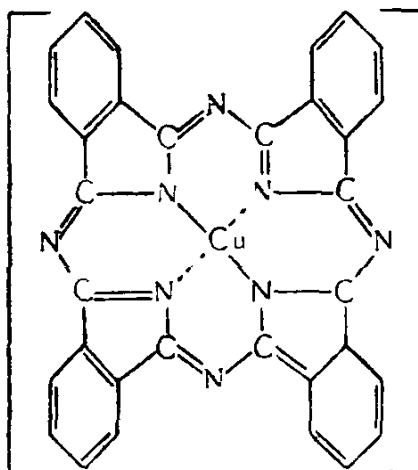
Получая фталоцианиновые красители, надо соблюдать следующие меры предосторожности.

1. Запекание при получении пигмента голубого фталоцианинового вести в вытяжном шкафу.

2. Хлорируется голубой краситель хлором из баллона. О мерах предосторожности при работе с хлором см. стр. 134.

Пигмент голубой фталоцианиновый

Мол. м. 576,1



В фарфоровой ступке смешивают и растирают до получения однородной массы 13 г мочевины, 0,5 г борной кислоты, 10 г фталевого ангидрида и 0,5 г кристаллической хлорной меди. Растертую массу наносят равномерным слоем толщиной не более 4—5 мм на дно плоскдонной фарфоровой или стеклянной чашки. Накрыв чашку крышкой, смесь нагревают в воздушном шкафу до 180° и выдерживают при этой температуре 5 ч.

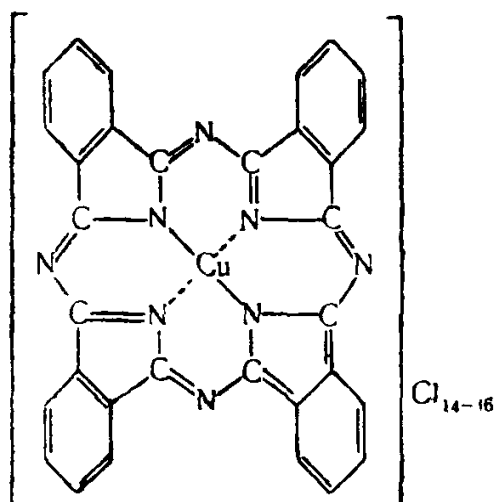
После этого плав охлаждают до комнатной температуры, переносят в ступку и растирают, добавив к нему 1 г касторового масла.

В фарфоровый стакан емкостью 1 л, снабженный мешалкой, загружают 65 мл 85%-ной серной кислоты. Кислоту охлаждают до 10° и 30 мин вносят в нее растертый краситель. Температура не должна подниматься выше 20°. Размешивают еще 1 ч, добавляют 800 мл воды и смесь нагревают до кипения. Через 2 ч горячую массу фильтруют.

Осадок переносят в 500 мл кипящей воды. После 10-минутного размешивания, дав осадку отстояться, раствор декантируют на фильтр. Эту операцию с новыми порциями воды повторяют 4 раза. Затем осадок отфильтровывают и промывают на фильтре горячей водой до отрицательной реакции на ион SO_4^{2-} (проба с BaCl_2). Сушат краситель при 70—90°. Выход 6—7 г.

Пигмент зеленый фталоцианиновый

Мол. м. 1072,5—1143,5



В четырехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой, термометром, воздушным холодильником и барботером, загружают тонко растертую смесь 55 г безводного хлористого алюминия и 13 г сухого химически чистого хлористого натрия. Смесь нагревают до расплавления (170°). Включив мешалку, размешивают смесь до получения однородной массы. 2 ч вносят в нее 13 г сухого тонко размолотого пигмента голубого фталоцианинового. Смесь размешивают еще час и хлорируют сухим хлором при $190\text{--}200^\circ$ 20 ч, пропуская хлор со скоростью 200—250 мл/мин.

Горячий плав выливают в стакан с мешалкой в 200 мл воды и 200 г льда. Объем водой доводят до 600 мл. Температура не должна подниматься выше 40° . Затем в смесь вливают концентрированную соляную кислоту до pH 2—3. Размешивают ее 2 ч и приливают к ней еще 400 мл воды. Фильтруют ее. Осадок промывают сначала 80 мл 1%-ной, затем 15 мл концентрированной соляной кислоты и, наконец, водой до исчезновения кислой реакции на конго-бумажку. Сушат пигмент при 80° . Выход 18—20 г.

Примечания. 1 Хлористый алюминий, возгоняясь, может забить воздушный холодильник. Поэтому необходимо следить, чтобы в процессе хлорирования в системе не создавалось давления.

2 Аппаратура и продукты должны быть абсолютно сухими.

Для очистки пигмент переносят в фарфоровый стакан емкостью 2 л, снабженный мешалкой и термометром. При комнатной температуре, хорошо размешивая, растворяют в смеси 135 мл моногидрата и 30 мл хлорсульфоновой кислоты. К раствору при $70\text{--}80^\circ$ добавляют по каплям 110 мл холодной воды. Раствор охлаждают до 10° .

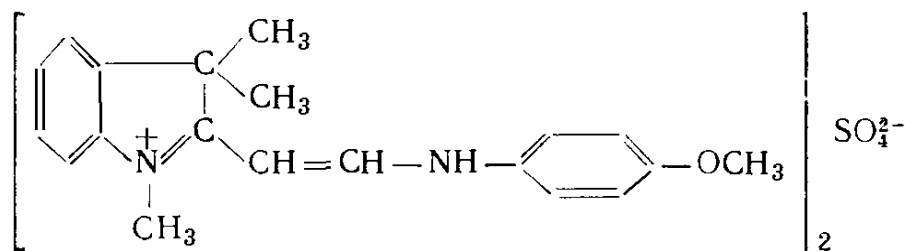
К охлажденной массе постепенно, в течение 15 мин, прибавляют 4 г касторового масла. Смесь размешивают при 10° еще 1 ч. После

этого 2 ч вливают в нее воду до объема 1,5 л. Смесь кипятят 2 ч. Горячую массу фильтруют, осадок на фильтре промывают горячей водой до нейтральной или слабокислой реакции (рН 6—7). Сушат краситель при 80° и растирают в ступке.

КРАСИТЕЛИ ДРУГИХ ТИПОВ

Желтый I для нитрона

Мол. м. 711

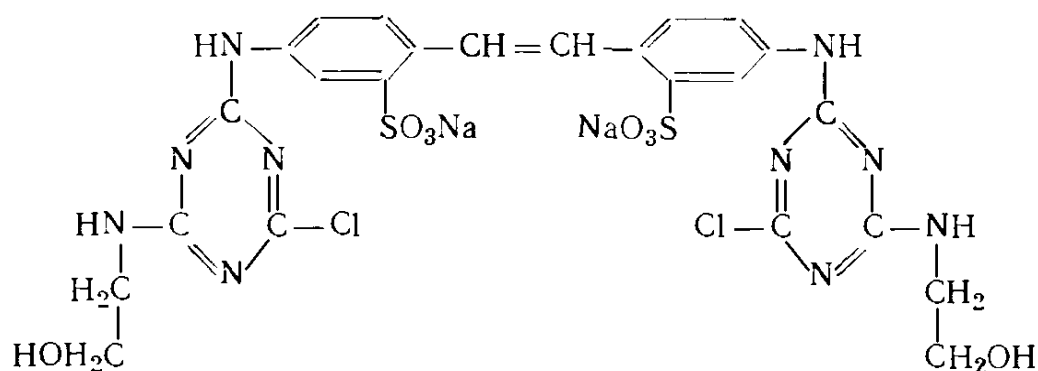


В трехгорлую колбу емкостью 50 мл, снабженную мешалкой и термометром, загружают 2,1 г (0,01 моль) измельченного 1,3,3-триметил-2-метилениндолин-2-ω-альдегида и 10 мл 20%-ной серной кислоты. После 30-минутного размешивания при комнатной температуре вносят в смесь 1,3 г (0,01 моль) *n*-анизидина и продолжают размешивание. Через 8 ч в густую кашеобразную массу вносят 10 мл 10%-ного раствора сернокислого натрия. Краситель фильтруют. Осадок на фильтре промывают 20 мл того же раствора Na₂SO₄. Сушат продукт при 30—40°.

Выход типового красителя 3,5—3,8 г. Т. пл. 121—125°.

Белый прочный для хлопка

Мол. м. 751,6



В трехгорлую колбу емкостью 200 мл, снабженную мешалкой, термометром и капельной воронкой, наливают 80 мл воды. В нее, весьма интенсивно размешивая, вносят 3,7 г (0,02 моль) хлористого цианура и 10 мл 1%-ного раствора вспомогательного вещества — ОС-20. Суспензию охлаждают до 0—2°. К ней, хорошо размешивая,

1 ч прибавляют по каплям раствор 3,7 г (0,1 моль) диаминостильбендисульфокислоты, растворенной в 80 мл 2%-ного раствора соды.

Выделяющуюся в процессе реакции соляную кислоту связывают содой, которую добавляют в виде 10%-ного раствора. В процессе конденсации рН среды должен быть 6—6,5. Контроль за ходом процесса рекомендуется вести рН-метром (см. активный золотисто-желтый КХ, стр. 171).

Реакцию считают оконченной, если проба реакционной массы, обработанная в кислой среде нитритом натрия, не дает окрашенного вытека с щелочным раствором Аш-кислоты. Продолжительность конденсации около 4—5 ч.

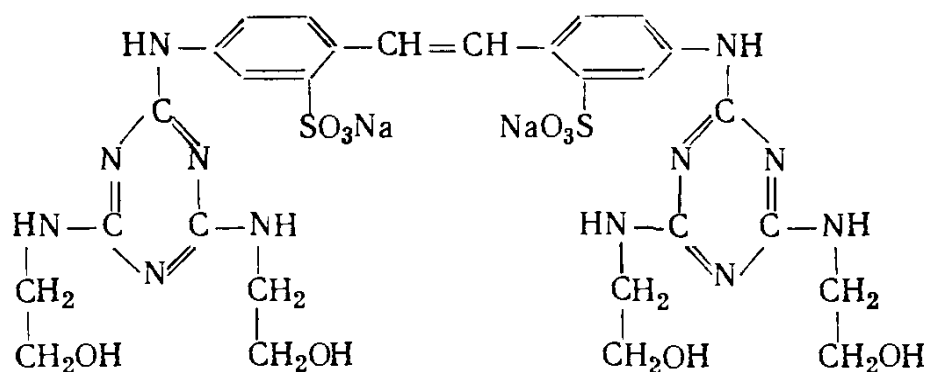
По окончании первой конденсации температуру реакционной массы поднимают до комнатной. Вносят в массу 1,2 г (0,02 моль) моноэтаноламина и размешивают ее 5 ч при 35—40°. Среда должна оставаться слабокислой или близкой к нейтральной (рН 6,5—7). Осадок в процессе второй конденсации полностью переходит в раствор.

Для выделения и очистки красителя реакционную массу фильтруют от не вошедшего в реакцию хлористого цианура. К фильтрату добавляют 0,3 г активного угля. После 15-минутного размешивания при 35—40° раствор вновь фильтруют. Краситель высаливают 35—40 г поваренной соли. Осадок отфильтровывают, промывают 15%-ным раствором соли и сушат при 50—60° в вакуум-сушильном шкафу.

Выход 5,5—6 г.

Белый К для хлопка

Мол. м. 808,6



Конденсация

Конденсацию хлористого цианура с аминостильбендисульфокислотой и первую конденсацию с моноэтаноламином ведут так же, как и при получении белого прочного для хлопка (стр. 272). Разница лишь в том, что конденсация с моноэтаноламином длится всего 15—20 мин.

Получение красителя

В раствор сразу после конденсации с моноэтаноломином вливают еще 1,2 г (0,02 моль) этаноламина. Температуру поднимают до 90°. Смесь размешивают при этой температуре 6 ч, поддерживая рН в пределах 6—6,7 в начале реакции и доводя его к концу до 7—8.

По окончании конденсации реакционную массу разбавляют водой до 300 мл, нагревают до 90° и фильтруют. К фильтрату добавляют 0,3 г активного угля. Смесь нагревают при 70—80° 15 мин и фильтруют. Выделяют краситель высаливанием 60—70 г поваренной соли. Осадок отфильтровывают и промывают 15%-ным раствором соли. Сушат краситель в вакуум-сушильном шкафу при 50—60°.

Выход 6—6,5 г.

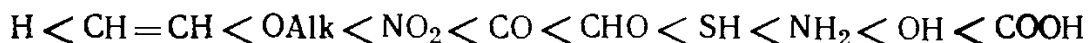
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Хроматография и электрофорез являются важными и удобными методами разделения смеси веществ с целью анализа и препаративной их очистки. Исключительное значение в контроле производства промежуточных продуктов и красителей приобрела жидкостная распределительная хроматография на бумаге, в колонках и в тонком слое на различных носителях (адсорбентах).

Хроматографический и электрофоретический методы анализа дают возможность разделить сложные смеси, анализ которых обычными методами затруднен. Контролируют процесс по исчезновению исходных веществ или по накоплению продуктов реакции. Сочетание хроматографии и электрофореза с инструментальными методами анализа (колориметрия, спектрофотометрия, полярография и др.) позволяет определить количественное содержание того или иного вещества в продуктах реакции.

Хроматографирование и электрофоретическое разделение можно проводить, используя непосредственно реакционную массу или продукты взаимодействия — производные, в частности красители. Нерастворимые в воде промежуточные продукты желательно использовать в виде растворов в органическом растворителе. Выбор адсорбента зависит от полярности и химических свойств разделяемых веществ. Адсорбционная способность их на многих адсорбентах в большой степени зависит от природы функциональных групп и увеличивается в ряду



Для разделения неполярных и малополярных соединений (углеводороды) пользуются активными адсорбентами и менее полярными элюентами и, наоборот, для веществ с сильными функциональными группами — менее активными адсорбентами и более полярными элюентами. Часто элюент представляет собой смесь растворителей, дающих максимальное разделение. Для водорастворимых веществ в качестве элюента чаще всего берут воду или водные растворы спиртов, ацетона, оснований, карбоновых кислот и значительно реже органические вещества, трудно смешивающие-

ся с водой. Не растворимые в воде вещества удобнее элюировать чистыми органическими растворителями (нерастворимые азокрасители, индофенолы и др. — бензолом, производные антрахинона — дихлорэтаном) или их смесями, например арилиды ацетоуксусной кислоты — гексан-бензольной смесью (1 : 1) на импрегнированной формамидом хроматографической бумаге. Часто пользуются смесью

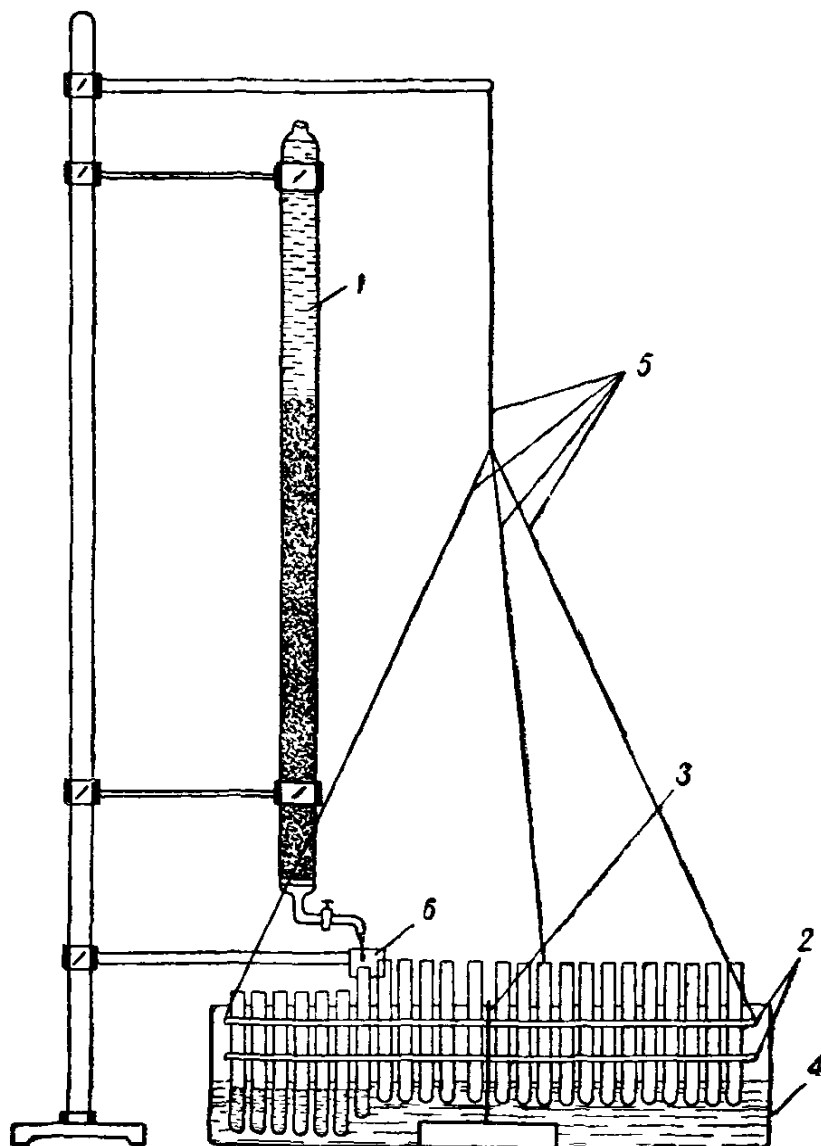


Рис. 27. Жидкостной коллектор для хроматографии:

1 — хроматографическая колонка; 2 — двойной диск с пробирками; 3 — ось крепления диска (коллектора); 4 — кристаллизатор с водой; 5 — капроновая нить (в верхней части закручена); 6 — стеклянный фиксатор пустых пробирок

неполярных и полярных растворителей, в некоторых случаях насыщенных водой с добавкой оснований или слабых кислот. Так, например, хроматографирование на бумаге прямых азокрасителей рекомендуется вести в системе *n*-бутанол—пиридин—вода (2:3:3), основных красителей—в системе метанол—вода (4:1), кубовых красителей в лейкоформе в атмосфере азота—в системе бисульфит—вода—едкий натр—пиридин (1:8:1,04:1), хромовых ком-

плексов 1 : 1—60%-ная уксусная кислота, 2 : 1—тетрагидрофуран—0,1 н. HCl (8 : 5,4) и др. на силикагеле малахитового и бриллиантового зеленого, основного фиолетового К, основного синего К, основного синего З, метанилового желтого и др. берут элюент, состоящий из хлороформа, ацетона, изопропилового спирта и 5—6%-ного водного раствора сернистого ангидрида в соотношении 3 : 4 : 2 : 1; для фуксина и флуоресцеина на том же носителе — смесь *n*-пропиловый спирт — муравьиная кислота (4 : 1). Для отделения фенола от салициловой кислоты и 2-нафтола от 2,3-оксинафтойной кислоты пользуются смесью хлороформа, муравьиной кислоты, метилового спирта, воды (200 : 3,2 : 20 : 16,8) или смесью *втор*-бутилового спирта и воды (4 : 1). Арилиды 2,3-оксинафтойной кислоты хроматографируют на бумаге 1-бромнафталином, насыщенным 80%-ной уксусной кислотой; проявляют хроматограмму слабым раствором диазосоединения (стр. 103).

Электрофоретический метод анализа и разделения растворимых в воде промежуточных продуктов и красителей рекомендуется вести на бумаге (250—400 *в* и 3—6 *ма*) в 0,1—0,05 н. соляной кислоте (рН до 1,75), фосфатных и фосфатно-цитратных (рН 2,35—8,7) и боратных буферах (рН до 9,7). В отдельных случаях электрофорез рекомендуется вести в 3%-ном водном аммиаке (рН ~ 11,4).

В студенческом практикуме для контроля процесса или характеристики готового продукта мы настоятельно рекомендуем пользоваться тонкослойной хроматографией на закрепленных и незакрепленных слоях окиси алюминия, силикагеля, модифицированной целлюлозы и на других носителях, а также бумажной хроматографией и электрофорезом на бумаге. Преимущества тонкослойной хроматографии перед бумажной заключается в ее скорости, устойчивости слоя к агрессивным средам (проявителям) и нагреванию.

Препаративное разделение проводят в колонках на тех же носителях, что и при тонкослойной хроматографии; постоянно отбирают пробы на коллекторе для хроматографии, содержание вещества в фракциях определяют фотоколориметрически или спектрофотометрически (стр. 280). Применяют жидкостной коллектор (рис. 27), ХКОВ и ХККВ.

Кратко остановимся лишь на хроматографировании в тонком слое.

Приготовление пластинок для хроматографии

На стеклянную пластинку с помощью специальных приспособлений (прибор Шталя и др.), или простым разравниванием слоя носителя (пластинкой или палочкой), или другими методами наносят ровный, определенной толщины слой порошкообразного адсорбента. Для получения пластинок с закрепленным слоем пользуются суспензиями адсорбентов в воде; в окись алюминия и силикагель

добавляют 5% гипса. Суспензии наносятся либо указанным выше методом для порошков, либо разбрызгиванием или разравниванием слоя носителя шпателем или покачиванием пластинки. При этом добиваются равномерного растекания слоя носителя по пластинке. Далее пластинку в горизонтальном положении сушат на воздухе и активируют адсорбент в сушильном шкафу при 105° 30 мин. Хранят пластинки в эксикаторе при комнатной температуре.

Часто, работая на незакрепленном слое, хроматографическую пластинку, которую готовят непосредственно перед опытом, промывают (проводят холостое элюирование) растворителем, затем сушат ее и активируют.

Хроматографирование

На слой носителя на расстоянии 10—12 мм от нижнего края пластинки микропипеткой наносят каплю испытуемого раствора

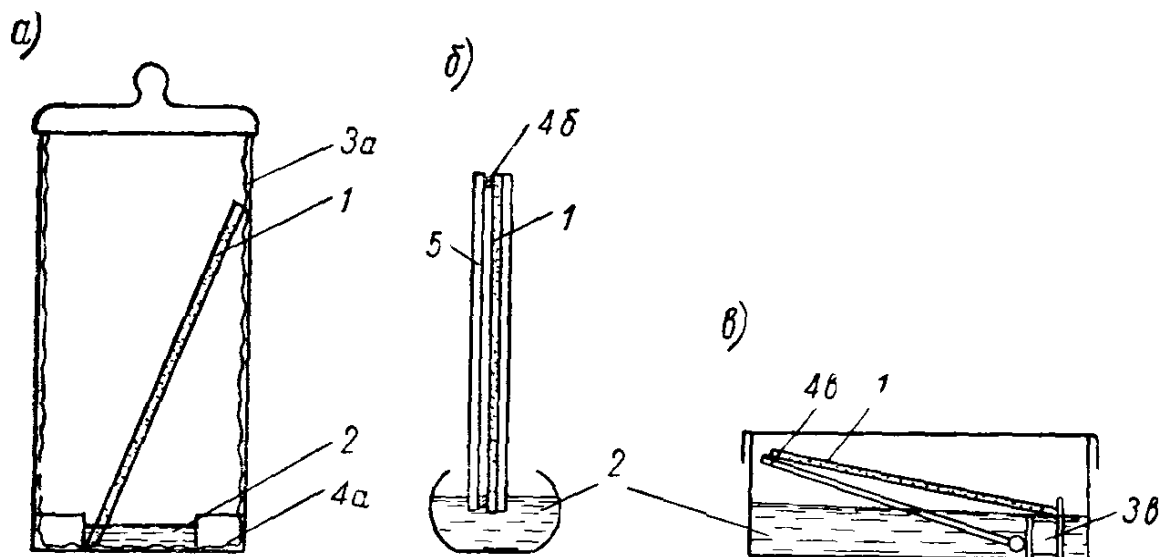


Рис. 28. Прибор для элюирования в тонком слое (различные типы сосудов для хроматографирования — а, б, в):

1 — хроматографическая пластинка с адсорбентом; 2 — элюент; 3а и 3в — фильтровальная бумага; 4а, 4б и 4в — узоры для пластинок; 5 — стеклянная пластинка

с содержанием вещества около 20—50 мкг. Пятно не должно быть более 5—6 мм в диаметре. Рядом на расстоянии 15—20 мм от первой капли наносят растворы чистых компонентов (свидетели). Пятна высушивают и пластинку помещают в один из приведенных на рис. 28 сосудов для элюирования. Элюируют в атмосфере паров элюента (сосуд закрыт). Элюирование считают окончанным, если элюент далее не поднимается по носителю или подходит на 5—10 мм к верхнему краю пластинки. Пластинку вынимают и сушат на воздухе или в шкафу при 50° .

Местоположение пятен определяют визуально, рассматривая хроматограмму при обычном или ультрафиолетовом освещении. Для обнаруживания пятен применяют также проявляющие вещества, которые образуют окрашенные продукты при опрыскивании

хроматограммы их растворами; часто этот процесс ведут при нагревании. Степень разделяемости характеризуют величиной R_f (отношение расстояния от стартовой линии до центра пятна к расстоянию от стартовой линии до линии фронта). Величина R_f характерна для соединения, хроматографированного на данном адсорбенте и в данной системе растворителей и зависит от метода работы, качества адсорбента, его активности, толщины слоя, количества нанесенного вещества, положения стартовой линии, природы растворителей и от некоторых других факторов; практически не зависит от температуры.

В качестве проявляющих веществ для многих промежуточных продуктов и красителей применимы как неорганические, так и органические вещества. Из неорганических проявителей при 80—100° пользуются концентрированной серной кислотой, смесью ее с концентрированной азотной кислотой, трех- и пятихлористой сурьмой, растворами едкого кали, хлорного железа и др. Наиболее удобно проявлять органическими реагентами, легко вступающими в реакцию с продуктами деления. Например, для первичных ароматических аминов наряду с пикрилхлоридом, щелочным раствором натриевой соли 1,2-нафтохинон-4-сульфоокислоты (реактив Эрлиха—Гертера) и некоторыми другими проявителями рекомендуется проявлять, опрыскивая хроматограммы 0,5—1%-ным спиртовым раствором 2,3-дихлорнафтохинона. Последний с первичными ароматическими аминами количественно дает окрашенные арилиды. Особенно отчетливые пятна образуются, когда хроматограммы проявляют при температуре до 50°.

Соединения с фенольным гидроксилем (фенол, салициловая кислота и др.) проявляют 2%-ным раствором хлорного железа, фосфорномолибдатным реагентом, *n*-сульфодиазобензолом и др.

На силикагеле с добавкой гипса разделяют ароматические амины и нитросоединения, азо-, азокси- и гидразосоединения — в бензоле или в смеси растворителей гексан-уксусноэтиловый эфир (1 : 1), бензол-эфир (17 : 3). Обнаруживают пятна в этом случае, опрыскивая хроматограмму смесью 5%-ного раствора едкого кали в ацетоне (2 : 1) или смесью 10%-ного раствора хлористого олова с концентрированной соляной кислотой. Пятно нитросоединения проявляется после опрыскивания смесью концентрированных серной и азотной кислот и последующего нагревания пластинки. Этим же методом обнаруживают нитроамины.

Для обнаружения карбоновых кислот применяют бромкрезоловый зеленый. Хроматографируют на закрепленном слое силикагель—гипс смесью растворителей: спирт — вода — 25%-ный раствор аммиака (100 : 12 : 16).

Амино- и оксипроизводные сульфокислот нафталинового и бензольного ряда удобно проявлять, переводя их непосредственно на хроматограмме в простейшие азокрасители (реакция с *n*-нитро-, *n*-сульфодиазобензолом и др.). Однако целесообразнее сначала

получить из них красители, которые затем хроматографировать (см. анализ Г- и Р-соли, стр. 13, 14).

Для количественного определения содержания вещества пятно хроматограммы вырезают или соскабливают в пробирку или специальную воронку и экстрагируют подходящим растворителем. Содержание определяют фотометрически.

Сульфопроизводные удобно делить электрофоретически на бумаге или препаративно на носителе в специальной кювете. Обнаруживают зоны для неокрашенных веществ, проявляя пятна на бумаге, наложенной на носитель после электрофореза.

Обрабатывают электрофорограммы и бумажные хроматограммы (при восходящем и нисходящем хроматографировании) так же, как и хроматограммы в тонком слое.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Одной из важных характеристик ароматических соединений являются спектры поглощения в ультрафиолетовой (200—400 мк) и видимой (400—800 мк) областях (последние особенно характерны

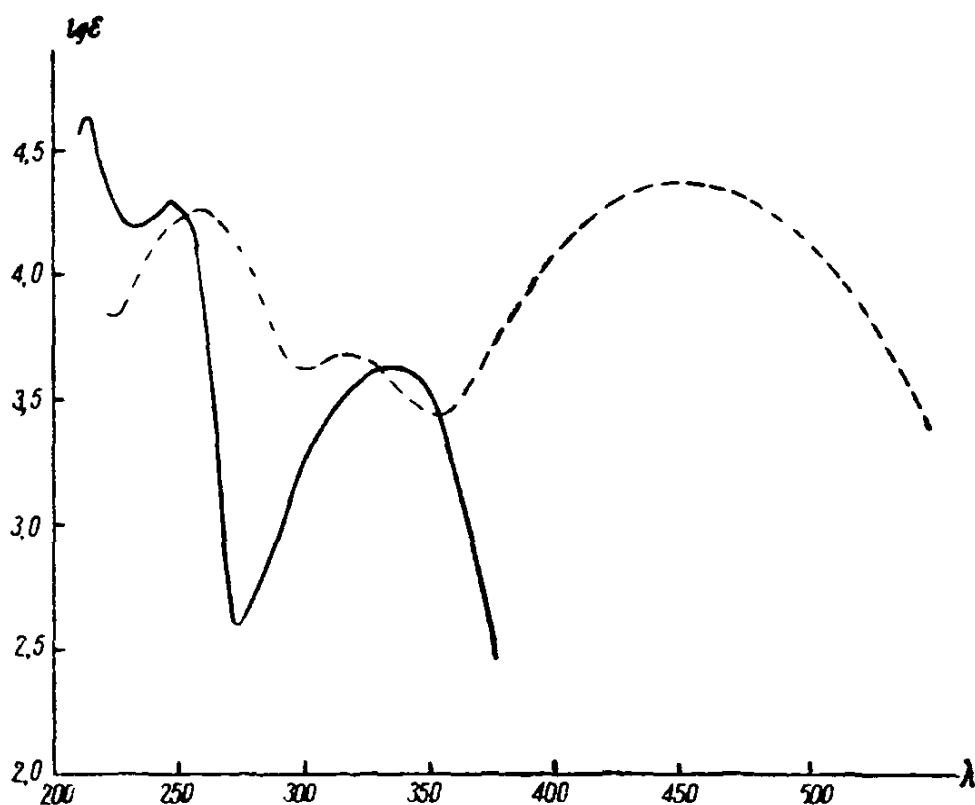


Рис. 29. Спектральные кривые поглощения (λ в мк)

для органических красителей). Каждое соединение имеет вполне определенный вид спектральной кривой: максимумы поглощения и перегибы расположены при характерных длинах волн $\lambda_{\text{макс}}$ и имеют строго определенную величину интенсивности поглощения $\lg \epsilon_{\text{макс}}$ (рис. 29). На этом основан качественный и количественный

анализ ароматических соединений. Так, если кривые по общему виду одинаковы и максимумы поглощения расположены при одних и тех же длинах волн, это свидетельствует об идентичности рассматриваемых соединений.

Органические красители обладают интенсивным поглощением в видимой части спектра. Взаимосвязь между цветом красителя

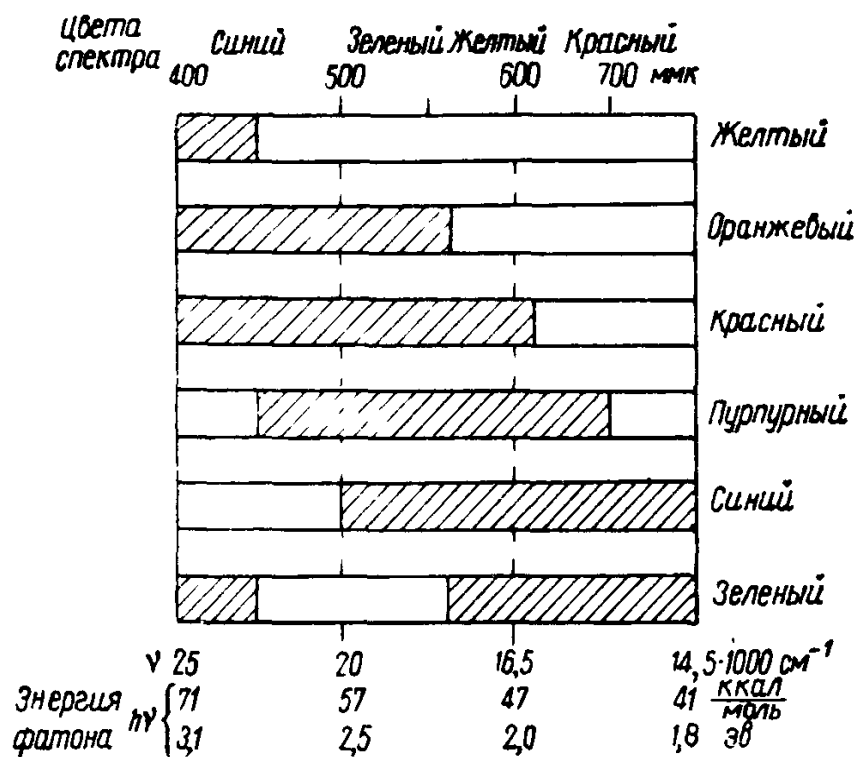


Рис. 30. Положение полос поглощения и окраска (по А. Н. Теренину)

в кристаллическом состоянии или в растворе и положением максимума поглощения показана на рис. 30. Заштрихованные участки обозначают область спектра, в которой следует ожидать появления максимума на спектральной кривой красителя, имеющего окраску, обозначенную с правой стороны. В верхней части указаны цвет и длина волны падающего на раствор света, в нижней части — энергия квантов $h\nu$ (фотона) этого излучения. Например, раствор желтого красителя поглощает синие лучи света, пропуская все остальные (т. е. заметно поглощение в области ниже 450 мμ), в то время как синий краситель, пропуская синие лучи, будет поглощать свет в области 500—700 мμ.

Спектрофотометрический метод по виду полученной кривой поглощения и положению максимумов дает возможность качественно охарактеризовать полученное соединение. С другой стороны этот метод позволяет дать количественную оценку чистоты полученного соединения. Количественные определения основаны на законе Ламберта — Бера:

$$D_{\lambda} = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon_{\lambda} \cdot c \cdot l, \quad (1)$$

где D_λ — оптическая плотность при данной длине волны λ ; I_0 — интенсивность падающего света; I — интенсивность света, прошедшего через раствор; ϵ_λ — молярный коэффициент поглощения при данной длине волны; c — концентрация раствора, *моль/л*; l — толщина поглощающего раствора, *см*.

Если для данного вещества закон Ламберта — Бера выполняется (для большинства соединений при надлежащем образом выбранных условиях определения этот закон выполняется), то анализ сводится к измерению оптической плотности в точке максимума поглощения $D_{\text{макс}}^*$ двух растворов — исследуемого и эталонного (при анализе красителей — типового красителя), полученных растворением одинаковых навесок. Экспериментально определенное значение оптической плотности для эталонного раствора $D_{\text{эт}}$ дает возможность из уравнения (1) определить величину ϵ_λ :

$$\epsilon_\lambda = \frac{D_{\text{эт}}}{c_{\text{эт}} \cdot l_{\text{эт}}} . \quad (2)$$

При идентичности исследуемых красителей справедливо равенство:

$$\epsilon_\lambda = \frac{D_{\text{исп}}}{c_{\text{исп}} \cdot l_{\text{исп}}} , \quad (3)$$

откуда

$$\frac{D_{\text{эт}}}{c_{\text{эт}} \cdot l_{\text{эт}}} = \frac{D_{\text{исп}}}{c_{\text{исп}} \cdot l_{\text{исп}}} , \quad (4)$$

где $c_{\text{эт}}$ — концентрация раствора эталона; $c_{\text{исп}}$ — концентрация испытуемого вещества в растворе (*моль/л*, *мг/л*, *вес. %* и т. п.). Из уравнения (4) следует:

$$c_{\text{исп}} = c_{\text{эт}} \cdot \frac{D_{\text{исп}}}{D_{\text{эт}}} \cdot \frac{l_{\text{эт}}}{l_{\text{исп}}} . \quad (5)$$

Зная $c_{\text{исп}}$ и величину навески, можно вычислить процентное содержание вещества в образце.

На практике для спектрофотометрического анализа обычно применяют спектрофотометры типа СФ-4 (рабочий интервал 215—1000 *мкм*), СФ-2М и СФ-10 (400—750 *мкм*). Анализ красителей удобно проводить на самопишущих приборах СФ-2М и СФ-10, которые могут записывать зависимость как величины оптической плотности раствора D , так и величины процента пропускания $T = I/I_0 \cdot 100$, связанной с процентом поглощения T' простой зависимостью: $T = 100 - T'$. Вторая форма используется чаще, как более удобная для качественной оценки красителя по форме и положению максимума поглощения. При наличии спектральной кривой в координатах $\lambda - T$ для определения концентрации красителя предварительно вычисляют значение $D_{\text{макс}}$ для анализируемого и эталон-

* Можно проводить измерения в любой точке спектра, однако! точка максимума позволяет получить более точный результат.

ного растворов:

$$D_{\text{макс}} = \lg \frac{H}{H-h} = \lg \frac{100}{T} = \lg \frac{I_0}{I},$$

где отрезок H (рис. 31) характеризует пропускание кюветы с растворителем без анализируемого образца, он пропорционален интенсивности падающего света I_0 , отрезок $H - h$ характеризует про-

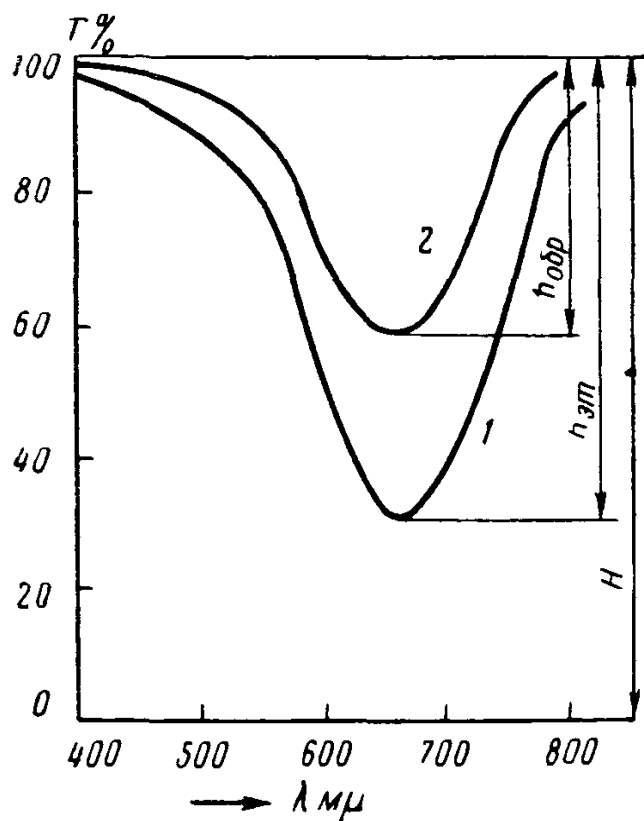


Рис. 31. Кривые спектров поглощения:
1 — кривая спектра поглощения эталонного образца; 2 — кривая спектра поглощения испытуемого образца

пускание кюветы с анализируемым раствором, он пропорционален интенсивности света I , прошедшего через раствор. Полученные значения $D_{\text{макс}}$ подставляют в уравнение (5). В уравнение (5) необходимо подставлять именно значения

$$D = \lg \frac{H}{H-h}$$

или

$$D = \lg \frac{100}{T},$$

но не

$$D = \lg \frac{1}{T},$$

так как значение T на спектральной кривой выражено в процентах, а не в долях единицы.

Для количественного анализа окрашенных растворов широко используются различного рода фотоколориметры со светофильтрами. В отличие от спектрофотометров, у которых на образец падает почти монохроматическое излучение, в фильтровых фотоколориметрах проходит через образец и измеряется излучение довольно широкого участка спектра. Поэтому фотоколориметры практически нельзя использовать для качественного анализа красителей. При количественном анализе наблюдаются кажущиеся отклонения от закона Ламберта — Бера, связанные с немонахроматичностью используемого излучения.

Во всех случаях, когда оптическая плотность раствора меняется не прямолинейно с изменением концентрации раствора, необходимо предварительно строить калибровочную кривую. Для этого готовят серию растворов (3—5) эталонного образца различных, но вполне определенных концентраций c , измеряют для них $D_{\text{макс}}$ и строят график в координатах $c — D_{\text{макс}}$, измеряют $D_{\text{макс}}$ анализируемого раствора и по графику находят его концентрацию.

Метод спектрофотометрического анализа может быть применен и для анализа смесей нескольких веществ; но хорошие результаты получаются лишь в тех случаях, когда в максимуме поглощения одного компонента смеси другой практически не поглощает и наоборот. В иных случаях метод становится очень трудоемким и менее точным. Поэтому при анализе смесей веществ или растворов, в которых можно предполагать наличие поглощающих примесей, очень хорошие результаты дает сочетание этого метода анализа с хроматографическим методом очистки и разделения веществ.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Методы потенциометрического анализа, основанного на измерении потенциала индикаторного электрода, дают возможность (иногда единственную) измерять концентрацию водородных ионов в растворах (рН) и проводить многие виды титрования.

Потенциометрическое измерение рН

На практике все еще очень широкое применение находит колориметрический метод определения рН с использованием растворов индикаторов и индикаторных бумажек. Однако следует помнить, что этот метод во многих практических случаях или не может быть применен вовсе (окрашенные растворы), или дает очень большие ошибки (например, в присутствии поверхностно-активных веществ).

Потенциометрический метод определения рН обладает рядом существенных преимуществ: дает возможность определять рН окрашенных растворов; пригоден в присутствии сильных окислителей и восстановителей; обладает большой точностью; может обеспечить

непрерывную регистрацию изменения рН, что очень важно для производственного контроля.

Для потенциометрического измерения рН составляют гальваническую цепь из индикаторного электрода и электрода сравнения. В качестве индикаторного электрода в последнее время почти всегда используют стеклянный электрод. Электродом сравнения служит каломельный полуэлемент. Включают и настраивают потенциометр (по прилагаемой к нему инструкции), присоединяют электроды и измеряют рН исследуемого раствора.

Работая со стеклянным электродом, необходимо пользоваться потенциометром с ламповым усилителем. Если нет лампового потенциометра или стеклянных электродов, для измерения рН можно использовать сурьмяный или хингидронный электрод (рабочий интервал $\text{pH} \leq 8$) с обычным или ламповым потенциометром. Если применяемый потенциометр не имеет шкалы, проградуированной непосредственно в единицах рН, надо предварительно построить калибровочную кривую для данного электрода. Для этого измеряют э. д. с. гальванической цепи в нескольких (3—4) буферных растворах с известным значением рН и строят график в координатах э. д. с. — рН, которым пользуются для определения рН исследуемого раствора.

Потенциометрическое титрование

В тех случаях, когда удастся подобрать такой индикаторный электрод, потенциал которого изменяется в ходе титрования, целесообразно использовать метод потенциометрического определения эквивалентной точки титрования. В настоящее время этот метод широко применяется в титрованиях кислотно-основных (стеклянный, сурьмяный, хингидронный электрод), окислительно-восстановительных (платиновый электрод), по методу осаждения (определение галогенов с серебряным электродом), с использованием реакции диазотирования (определение аминов титрованием нитритом натрия на платиновом электроде) и т. п.

Практически потенциометрическое титрование ведут так. Собирают цепь из индикаторного и каломельного электрода, подключают ее к потенциометру, электроды погружают в стакан с раствором для титрования, включив механическую мешалку, и титруют, записывая количество прибавленного титрующего раствора и величину э. д. с. в цепи. Часто целесообразно в начале титрования прибавить сразу примерно 90% теоретически необходимого количества титрующего раствора, а затем титрант прибавлять небольшими (0,02—0,1 мл) равными дозами немного дольше момента прохождения резкого скачка потенциала.

Эквивалентную точку определяют по максимальному значению величины $\frac{\Delta E}{\Delta V}$, где ΔV — объем прибавленной дозы титранта; ΔE — изменение э. д. с. Если титрант прибавляют равными дозами,

то точка эквивалентности будет совпадать просто с точкой наиболее резкого изменения потенциала (перегиб на кривой титрования в координатах э. д. с.— V).

Потенциометрическое титрование и измерение рН нашло широкое распространение в контроле производства промежуточных продуктов и красителей. Из приборов, применяющихся для этих целей, можно рекомендовать отечественные потенциометры, рН-метры ЛП-5, ЛП-58, ЛП-59, ЛПУ-01 и др.

В ряде случаев при определении рН до сих пор пользуются индивидуальными и универсальными индикаторными бумажками или растворами этих индикаторов. Применение индивидуальных индикаторных бумажек в настоящем практикуме из-за наглядности и быстроты метода определения мы не только не исключаем, но в отдельных случаях рекомендуем.

АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Гипохлорит натрия

5 мл испытуемого раствора гипохлорита натрия помещают в мерную колбу на 250 мл. Доливают до метки водой. 25 мл полученного раствора отбирают пипеткой и вливают в колбу Эрленмейера, добавляют туда 20 мл воды и 0,5 н. соляную кислоту до рН 8,7—9,4 (реакция нейтральная на фенолфталеиновую бумажку).

После нейтрализации раствор титруют 0,1 н. мышьяковистой кислотой. Конец титрования определяют по иодкрахмальной бумажке — она перестает синеть.

Содержание активного хлора и свободной щелочи рассчитывают по формулам:

$$c_{\text{Cl}} = \frac{35,46 \cdot V_2 \cdot K_2 \cdot V_{\text{к}} \cdot 1000}{10\,000 \cdot V_{\text{п}} \cdot a};$$

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{40 \cdot V_1 \cdot K_1 \cdot V_{\text{к}} \cdot 1000}{2000 \cdot V_{\text{п}} \cdot a},$$

где c_{Cl} — концентрация активного хлора, г/л; c_{NaOH} — концентрация NaOH, г/л; a — объем испытуемого раствора, взятого для анализа, мл; V_1 — объем 0,5 н. раствора соляной кислоты с коэффициентом нормальности K_1 , мл; V_2 — объем 0,1 н. раствора мышьяковистой кислоты с коэффициентом нормальности K_2 , мл; $V_{\text{к}}$ — объем колбы, мл; $V_{\text{п}}$ — объем пипетки, мл.

Треххлористый фосфор

Содержание PCl_3

Навеску треххлористого фосфора около 2 г гидролизуют 200 мл воды при 0—3°. Гидролиз считают окончанным, если в растворе нет маслянистых капель. Взвешивают треххлористый фосфор и го-

готовят раствор по методике, применяющейся в анализе олеума (стр. 288). Содержимое банки переносят в мерную колбу емкостью 500 мл; доливают воду до метки (раствор А).

25 мл раствора А отбирают пипеткой в колбу Эрленмейера с шлифованной пробкой, приливают к нему 25 мл 0,1 н. раствора иода и 10 мл раствора борнокислого аммония (см. примечание). Содержимое колбы перемешивают и оставляют стоять в течение 1 ч. После этого добавляют 5 мл 20%-ной серной кислоты и оттитровывают избыток иода 0,1 н. раствором тиосульфата натрия.

Содержание PCl_3 вычисляют по формуле (в %):

$$B = \frac{137,4(V_1 \cdot K_1 - V_2 \cdot K_2) \cdot V_K \cdot 100}{2 \cdot 10\,000 \cdot V_{\Pi} \cdot a},$$

где a — навеска испытуемого раствора, г; V_1 — объем 0,1 н. раствора иода с коэффициентом нормальности K_1 , мл; V_2 — объем 0,1 н. раствора тиосульфата натрия с коэффициентом нормальности K_2 , пошедшего на обратное титрование иода, мл.

Примечание. Раствор борнокислого аммония готовят, разводя 20 г борной кислоты в 170 мл 10%-ного раствора аммиака. Объем в литровой мерной колбе доводят водой до метки.

Определение содержания хлора

10 мл раствора А переносят в колбу Эрленмейера емкостью 200—250 мл, приливают к нему 25 мл 0,1 н. раствора азотнокислого серебра и 5 мл 10%-ной не содержащей хлора азотной кислоты. Избыток азотнокислого серебра оттитровывают 0,1 н. раствором роданистого аммония в присутствии железоаммиачных квасцов.

Общее содержание хлора вычисляют по формуле (в %):

$$B = \frac{35,46 \cdot (V_3 \cdot K_3 - V_4 \cdot K_4) \cdot V_K \cdot 100}{10\,000 \cdot V_{\Pi} \cdot a},$$

где a — навеска испытуемого вещества, г; V_3 — объем 0,1 н. раствора AgNO_3 с коэффициентом нормальности K_3 , мл; V_4 — объем 0,1 н. раствора NH_4CNS с коэффициентом нормальности K_4 , пошедшего на титрование азотнокислого серебра, мл; V_K — объем колбы, мл; V_{Π} — объем пипетки, мл.

Примечание. Рекомендуется определять хлор потенциометрическим титрованием непосредственно азотнокислым серебром.

Определение содержания POCl_3

Содержание POCl_3 рассчитывают по формуле на основе данных, полученных при определении содержания общего количества хлора и треххлористого фосфора:

$$\% \text{POCl}_3 = (B - 0,7745B) \cdot 1,4416.$$

Здесь 0,7745 — коэффициент пересчета PCl_3 на Cl ; 1,4416 — коэффициент пересчета Cl на POCl_3 .

Хлористый алюминий

Точную навеску (около 1 г) хлористого алюминия, взвешенного в закрытом бюксе, высыпаят в нагретый, предварительно взвешенный тигель и быстро возгоняют с помощью воздушной бани. Следят за тем, чтобы на стенках тигля не конденсировался возгон. Тигель охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Содержание активного хлористого алюминия вычисляют по формуле

$$\% \text{AlCl}_3 = \frac{(a - b) \cdot 100}{a},$$

где a — навеска хлористого алюминия, г; b — остаток, г.

Олеум

Ампулу с длинным вытянутым капилляром взвешивают на аналитических весах. Шарик ампулы нагревают на маленьком пламени горелки. Капилляр опускают в олеум. Из-за разряжения в ампулу набирается около 1—2 г вещества. Кончик капилляра вытирают, осторожно запаивают на маленьком пламени и ампулу взвешивают после охлаждения ее до комнатной температуры. Затем ампулу помещают в банку емкостью 400—500 мл с притертой пробкой, куда предварительно кладут 2—3 стеклянных или фарфоровых шарика диаметром 1—1,5 см. Вливают в нее 150—200 мл дистиллированной воды. Закрыв банку пробкой, сильным встряхиванием ампулу разбивают.

Раствор встряхивают 40—60 мин. Серный ангидрид, находящийся над раствором в виде тумана, полностью исчезает. Банку открывают, пробку тщательно споласкивают дистиллированной водой. Стеклопалочкой раздавливают все кусочки капилляра, в которых мог задержаться олеум. Полученный таким образом раствор серной кислоты титруют 0,5 н. раствором едкого натра потенциметрически или в присутствии индикаторов (метилоранж или метилрот).

Содержание серного ангидрида рассчитывают по формулам:

$$\% \text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{40,03 \cdot 100}{49,04 - 40,03} \left(\frac{49,04 \cdot V \cdot K}{2000 \cdot a} - 1 \right) = T;$$

$$\% \text{SO}_3 = \frac{T - 100}{0,225},$$

где a — навеска олеума, г; V — объем 0,5 н. раствора едкого натра с коэффициентом нормальности K , мл.

Чтобы уменьшить расход раствора едкого натра, иногда рекомендуется раствор серной кислоты перед титрованием перелить в мерную колбу на 500 *мл*, объем довести водой до метки и далее отбирать для титрования пробы по 100 *мл*. Содержание H_2SO_4 в этом случае рассчитывают по формуле (в %):

$$D = \frac{40,03 \cdot 100}{49,04 - 40,03} \left(\frac{49,04 \cdot V \cdot K \cdot V_K}{2000 \cdot V_H \cdot a} - 1 \right),$$

где V_K — объем мерной колбы, *мл*; V_H — объем пипетки, *мл*.

Цинковая пыль (содержание активного цинка)

Метод заключается в следующем: в кислой среде восстанавливают цинком двуххромовокислый калий, избыток которого определяют нодометрически.

Помещают точную навеску (около 0,5 г) цинковой пыли в мерную колбу на 500 *мл*. Туда же вносят точную навеску (около 2 г) растертого в порошок двуххромовокислого калия, 100—120 *мл* дистиллированной воды и 15 *мл* 20%-ной серной кислоты. Колбу закрывают пробкой и, взболтав, оставляют на 1 ч. Цинк и двуххромовокислый калий растворяются полностью. Если они не растворились, взбалтывают до полного их растворения. Когда растворится цинковая пыль, объем водой доводят до метки и тщательно перемешивают.

Для определения количества хромпика в растворе в колбу Эрленмейера емкостью 250 *мл* с притертой пробкой отбирают пипеткой 25 *мл* испытуемого раствора, добавляют к нему 100 *мл* воды, 15 *мл* 20%-ной серной кислоты и 10 *мл* 10-процентного раствора иодистого калия. Колбу закрывают пробкой и оставляют стоять в темном месте. Через 15 *мин* выделившийся иод оттитровывают 0,1 н. раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала — до перехода окраски от синей к светло-зеленой.

Одновременно готовят раствор холостого опыта, растворяя точно такую же навеску $K_2Cr_2O_7$ в мерной колбе на 500 *мл*.

Содержание хромпика рассчитывают так же, как и в основном рабочем растворе. Содержание активного цинка рассчитывают по формуле (в %):

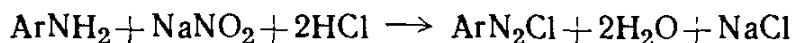
$$C = \frac{32,69 \cdot (V_1 - V_2) \cdot K \cdot V_K \cdot 100}{10\,000 \cdot V_H \cdot a},$$

где a — навеска цинковой пыли, г; V_1 — расход 0,1 н. раствора тиосульфата натрия на глухой опыт, *мл*; V_2 — расход 0,1 н. раствора тиосульфата натрия на титрование рабочего опыта, *мл*; K — коэффициент нормальности раствора тиосульфата натрия; V_K — объем колбы, *мл*; V_H — объем пипетки, *мл*.

АНАЛИЗ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ

АНАЛИЗ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ПЕРВИЧНУЮ АМИНОГРУППУ

Анализ ароматических аминов основан на взаимодействии их с азотистой кислотой в присутствии избытка минеральной кислоты (большей частью соляной) с образованием диазосоединений



Этот метод неприменим для *o*-, *m*- и *p*-фенилендиаминов и некоторых аминсоединений, при диазотировании которых неизбежны побочные реакции.

Амины обычно диазотируют при 0—5°, охлаждая испытуемый раствор льдом. Процесс протекает довольно медленно, но может быть ускорен прибавлением бромистого калия. Кроме того, в присутствии бромистого калия значительно легче определить конец диазотирования, так как проявляется более четкая реакция с иодкрахмальной бумажкой; для большинства аминов представляется возможным вести процесс при более высокой температуре — 15—20°. Невзирая на это, некоторые амины — *p*-нитроанилин, α -нафтил-амин и другие — все же анализируют в отсутствие бромистого калия при низкой температуре.

Конец диазотирования определяют с помощью иодкрахмальной бумажки (см. диазотирование, стр. 149). При диазотировании, даже в присутствии бромистого калия, процесс протекает сравнительно медленно. Поэтому, определяя конец реакции, после прибавления нитрита натрия необходимо сделать выдержку 3—5, а в некоторых случаях даже 10 мин, и только затем вести определение свободной азотистой кислоты.

В настоящее время приобретает значение потенциометрическое титрование аминов, точность которого выше, чем в других методах. Его рекомендуется производить 0,01 н. раствором нитрита натрия в присутствии сравнительно большого количества бромистого калия. Концентрация КВг в испытуемом растворе должна отвечать 0,3—0,4 н. раствору его. Этот метод для многих аминов и некоторых аминосульфокислот, растворимых в воде или 10%-ной соляной кислоте, дает весьма хорошие результаты. Длительность процесса титрования не может служить препятствием к применению данного метода в лабораторной практике.

Соли большинства аминов сравнительно хорошо растворимы в воде или слабых растворах соляной кислоты (до 10%-ной концентрации). Поэтому диазотируют их обычно в виде истинных растворов. Трудно растворимые соли аминов диазотируются в виде тонких суспензий в растворе соляной кислоты. Для получения такой суспензии соль амина либо растворяют при нагревании и затем быстро охлаждают (например β -нафтиламин), либо сначала амин растворяют в каком-либо другом растворителе (растворе

сода, уксусной кислоте, серной кислоте) и затем высаживают его, разбавляя раствор водой или соляной кислотой. Например, антралиловую кислоту предварительно растворяют в растворе соды, 1,6- и 1,7-нафтиламинсульфокислоту (кислоту Клеве) — в водном растворе аммиака, α - и β -аминоантрахиноны — в концентрированной серной кислоте с последующим добавлением раствора уксусной кислоты.

В тех случаях, когда анализируют смесь аминов (смесь изомеров), методом диазотирования определяется их сумма. Для анализа изомеров прибегают к особым методам, в частности, к предварительному разделению их в виде нерастворимых соединений. Последние анализируют отдельно (см. анализ *n*-толуидина в *o*-толуидине).

Ход определения

Точную навеску 0,02—0,025 *моль* амина вносят в мерную колбу на 200 *мл*, вливают в нее 10 *мл* 20%-ной соляной кислоты и водой доводят объем до метки. Слаборастворимый амин можно немного нагреть на водяной бане, беря разбавленный раствор его солянокислой соли. После охлаждения раствора объем доводят до метки водой или разбавленным раствором соляной кислоты.

25 *мл* полученного раствора отбирают пипеткой в толстостенный стакан (стакан Бунзена) для титрования емкостью 400—500 *мл*, прибавляют к нему 100 *мл* воды, 5 *мл* концентрированной соляной кислоты и 10 *мл* 10%-ного раствора бромистого калия. Титруют испытуемый раствор, размешивая его стеклянной палочкой, 0,1 *н.* раствором нитрита натрия при 15—20°. Если диазотируют при низкой температуре, часто без бромистого калия, то раствор охлаждают льдом, забрасывая его в стакан. Конец диазотирования определяют иодкрахмальной бумажкой.

Содержание амина рассчитывают по формуле (в %):

$$C = \frac{Э \cdot K \cdot V_K \cdot 100}{10\,000 \cdot V_{\Pi} \cdot a},$$

где *a* — навеска, *г*; Э — эквивалентная масса амина, *г*; *V* — объем 0,1 *н.* раствора нитрита натрия с коэффициентом нормальности *K*, *мл*; *V_K* — объем мерной колбы, *мл*; *V_Π* — объем пипетки, *мл*.

Потенциометрический метод анализа аминов

Точную навеску 0,3—0,5 *ммоль* амина растворяют в 20—50 *мл* 10%-ной соляной кислоты. Раствор переносят в мерную колбу на 100 *мл*. Объем колбы доводят до метки соляной кислотой той же концентрации. Если амин плохо растворяется, смесь можно слегка подогреть или предварительно растворить амин в небольшом количестве уксусной кислоты; перенеся раствор в мерную колбу, объем ее до метки доводят 10%-ной соляной кислотой.

Отбирают пипеткой 20 мл полученного раствора, переносят его в стакан для титрования и приливают к нему 20—25 мл 10%-ного раствора бромистого калия.

За 5—10 мин до титрования включают потенциометр в сеть и настраивают его согласно прилагаемой к нему инструкции. Стаканчик с испытуемым раствором подставляют под платиновый и каломельный электроды. Электроды присоединяют к потенциометру и, включив мешалку, производят замер потенциала. После этого из бюретки, носик которой погружен под слой жидкости, приливают в один прием примерно 90% теоретически потребного количества 0,01 н. раствора нитрита натрия.

Раствор размешивают до постоянного отклонения стрелки гальванометра (выдержка при диазотировании) и замеряют потенциал. Дальнейшее титрование ведут, прибавляя раствор нитрита по 0,05—0,1 мл и каждый раз после выдержки замеряя потенциал. К концу реакции гальванометр устанавливается быстро.

Эквивалентную точку фиксируют по максимальному приращению потенциала $\left(\frac{\Delta E}{\Delta V}\right)$.

Содержание амина рассчитывают по формуле (в %):

$$C = \frac{\mathcal{E} \cdot V \cdot K \cdot V_{\text{к}} \cdot 100}{10\,000 \cdot V_{\text{п}} \cdot a},$$

где a — навеска амина, г; $\mathcal{E}$ — эквивалентная масса амина; V — объем 0,01 н. раствора нитрита натрия с коэффициентом нормальности K , мл; $V_{\text{к}}$ — объем колбы, мл; $V_{\text{п}}$ — объем пипетки, мл.

Толуидины

Общее содержание *o*- и *n*-толуидинов определяют методом диазотирования см. стр. 290.

Содержание n-толуидина в техническом o-толуидине

Точную навеску (около 0,2 г) сухого технического *o*-толуидина помещают в колбу Эрленмейера с притертой пробкой емкостью 300 мл и растворяют в 30 мл сухого эфира. К этому раствору приливают 10 мл эфирного раствора щавелевой кислоты, содержащей 0,2 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Через 15 мин выпавший осадок кислого щавелевокислого *n*-толуидина $n\text{-CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ отфильтровывают, отсасывая фильтрат через стеклянный фильтр № 2 или 3. Можно фильтровать через беззольный фильтр с красной или голубой полоской. Осадок в 5—7 приемов промывают сухим эфиром. Общий расход эфира — 10—15 мл.

Воронку с осадком переставляют на чистую сухую колбу Бунзена. Осадок на фильтре растворяют в 100—150 мл горячей воды

(60—70°). Полученный раствор переносят в колбу, в которой осаждали *n*-толуидин щавелевой кислотой, и титруют из микробюретки 0,02 н. раствором едкого натра потенциометрически или в присутствии фенолфталеина.

Содержание *n*-толуидина рассчитывают по формуле (в %):

$$C = \frac{107,1 \cdot V \cdot K \cdot 100}{10\,000 \cdot a},$$

где *V* — объем 0,02 н. раствора NaOH с коэффициентом нормальности *K*, мл.

Содержание *o*-толуидина в техническом продукте определяют как разность между общим содержанием аминов, определенных диазотированием, и *n*-толуидина.

1,8-Нафтиламинсульфокислота (перикислота)

В колбу загружают 3—4 г технической перикислоты, 5 мл 15%-ного раствора аммиака и 200 мл дистиллированной воды. Раствор фильтруют в мерную колбу на 250 мл; туда же собирают промывные воды. Объем мерной колбы доводят водой до метки (раствор А).

Определение содержания суммы нафтиламинсульфокислот

25 мл раствора А отбирают пипеткой в стакан для титрования емкостью 200—250 мл. Вливают в него 5 мл концентрированной соляной кислоты и 100 мл воды. Титруют его 0,1 н. раствором нитрита натрия при 30—35°.

Общее содержание нафтиламинсульфокислот рассчитывают по формуле (в %):

$$\% X = \frac{223,2 \cdot V \cdot K \cdot V_{\text{н}} \cdot 100}{10\,000 \cdot V_{\text{п}} \cdot a},$$

где *a* — навеска, г; *V* — объем 0,1 н. раствора нитрита натрия с коэффициентом нормальности *K*, пошедшего на диазотирование, мл; *V_н* — объем колбы, мл; *V_п* — объем пипетки, мл.

Определение 1,8-нафтиламинсульфокислоты

100 мл раствора А переносят пипеткой в колбу Эрленмейера, прибавляют к нему 10 мл концентрированной соляной кислоты. Сюда же из бюретки при 30—35°, размешивая, приливают 4 *V* + 3 мл 0,1 н. раствора нитрита натрия. Продолжая помешивание, раствор осторожно нагревают до кипения. Вначале он сильно пенится, поэтому пену сбивают брызгами воды. После того как вспенивание прекратится, раствор кипятят 10 мин. Затем его быстро охлаждают до 10—12° и оставляют стоять 2 ч. Можно оставить

на ночь при комнатной температуре. Остаток сультона отфильтровывают через предварительно взвешенный фильтр или через стеклянный фильтр № 3 и промывают 50 мл разбавленной 3—4 %-ной соляной кислоты. Осадок на фильтре сушат при 90—95° до получения постоянного веса.

Содержание 1,8-нафтиламинсульфокислоты рассчитывают по формуле (в %):

$$C = \frac{m \cdot 223,2 \cdot V_{\text{к}} \cdot 100}{206,2 \cdot V_{\text{п}} \cdot a},$$

где m — количество полученного сультона, г.

АНАЛИЗ НИТРО- И НИТРОЗОСОЕДИНЕНИЙ

Метод анализа нитро- и нитрозосоединений состоит в том, что их сначала восстанавливают до аминов цинковой пылью в соляной или уксусной кислоте и далее определяют содержание амина диазотированием. Исключение составляет фенилендиамин, полученный восстановлением динитробензола; его анализируют методом сочетания (см. анализ *m*-фенилендиамина, стр. 301—302).

Динитрохлорбензол анализируют методом гидролиза хлора в водно-спиртовой среде раствором едкого натра: 0,5—0,6 г динитрохлорбензола кипятят 1 ч в 25 мл спирта и 10 мл 8 %-ного NaOH. Далее количественно определяется хлор потенциметрически с AgNO₃ или по Фольгарду.

Некоторые нитрозосоединения можно анализировать иодометрически (см. анализ *n*-нитрозофенола, стр. 300).

Ход определения

В трехгорлой колбе емкостью 250 мл, снабженной мешалкой и термометром, растворяют в 50 мл концентрированной уксусной кислоты, немного нагревая, 0,025 моль нитро- или нитрозосоединения. Нитросульфокислоту растворяют в 50 мл воды. Раствор охлаждают до 5—10°, приливая к нему 50 мл концентрированной соляной кислоты, и, размешивая, 30—40 мин небольшими порциями вносят в него 10—15 г цинковой пыли. Если к концу масса окрашена, рекомендуется добавить еще несколько граммов цинковой пыли. Восстановление заканчивают, кипятя 15—20 мин с обратным холодильником.

По окончании восстановления массу фильтруют, отсасывая. Непрореагировавшую цинковую пыль на фильтре промывают горячей водой. Фильтрат и промывные воды количественно переносят в мерную колбу на 250 мл; объем в ней доводят водой до метки. Получается примерно 0,1 н. раствор амина, анализ которого ведут диазотированием (стр. 290).

Метод нитрозирования

Вторичные амины, пиразолон и некоторые другие соединения анализируют методом нитрозирования. Нитрозирование ведут в тех же условиях, что и диазотирование первичных ароматических аминов.

1-(*n*-Сульфобензил)-3-метил-5-пиразолон

Точную навеску (около 2 г) технического сульфобензилметилпиразолон переносят в толстостенный стакан для титрования и растворяют ее в 25 мл 10%-ного раствора соды. Добавляют 500 мл воды, 20 мл концентрированной соляной кислоты и титруют при 15—20° 0,5 н. раствором нитрита натрия (выдержка — 5 мин).

Содержание сульфобензилметилпиразолон рассчитывают по формуле (в %):

$$C = \frac{254,15 \cdot V \cdot K \cdot 100}{2000 \cdot a},$$

где a — навеска, г; V — объем 0,5 н. раствора нитрита натрия с коэффициентом нормальности K , мл.

2,5-Ди-(4'-аминодифениламин-2'-сульфо-кислота)-3,6-дихлорбензохинон

Определение влажности

Анализ проводят в приборе Дина и Старка: 5 г испытуемого вещества помещают в колбу с 50 мл насыщенного водой бензола, куда предварительно добавляют 5 мл насыщенного водой анилина. Смесь нагревают до тех пор, пока объем воды в градуированном приемнике-насадке не перестанет увеличиваться.

$$\% \text{ Содержание воды} = \frac{V \cdot 100}{a},$$

где a — навеска испытуемого вещества, г; V — объем собранной в приемнике-насадке воды, мл.

Определение содержания 2,5-ди-(4'-аминодифениламин-2'-сульфо-кислота)-3,6-дихлорбензохинона

Точную навеску (около 1 г) испытуемого вещества растворяют в 200 мл 60%-ной уксусной кислоты, постепенно прибавляя и тщательно растирая осадок палочкой. Сюда же вливают 10 мл концентрированной соляной кислоты. Все это титруют 0,1 н. раствором нитрита натрия. Спустив 15—16 мл раствора нитрита натрия, тит-

руемый раствор разбавляют водой до 900 мл и продолжают титрование.

Параллельно ведут холостой опыт (без испытуемого вещества). Содержание продукта рассчитывают по формуле (в %):

$$C = \frac{701 \cdot (V_1 - V_2) \cdot K \cdot 100}{2000 \cdot a},$$

где a — навеска испытуемого раствора, г; V_1 — объем 0,1 н. раствора нитрита натрия с коэффициентом нормальности K , пошедшего на титрование навески, мл; V_2 — то же, в холостом опыте, мл.

АНАЛИЗ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ОКСИ- И АМИНОГРУППЫ

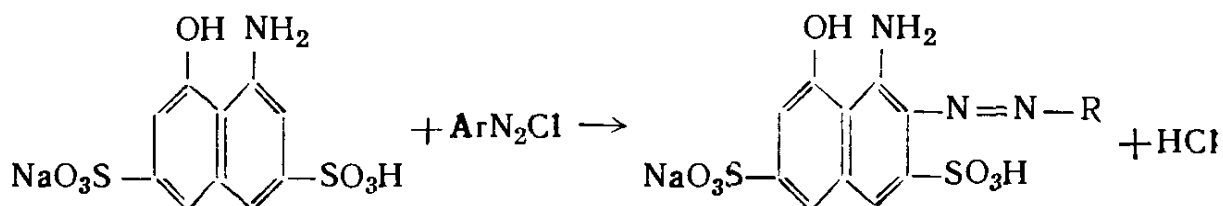
Соединения, содержащие amino- и оксигруппы, можно анализировать как методом диазотирования, так и методом сочетания их с diazosоединениями.

Метод сочетания основан на взаимодействии diazosоединения с ароматическими аминами, фенолами, нафтолами и их производными с образованием соединений



Фенолы, нафтолы и их производные в большинстве случаев сочетаются в слабощелочной среде — растворе соды, щелочи, уксуснокислого натрия, бикарбоната натрия — и реже в нейтральной. В слабокислой среде сочетают лишь отдельные представители, например, в уксусной кислоте — α -нафтол и хромотроповую кислоту.

Аминонафтолы и аминонафтолсульфо-кислоты можно сочетать как в слабощелочной, так и слабокислой среде. В слабощелочной среде они сочетаются в o - и n -положениях к оксигруппе, в то время как в кислой среде — в тех же положениях к аминогруппе



Сочетание, так же как и диазотирование, идет медленно, но в щелочной и нейтральной средах несколько быстрее, чем в кислой. Температура сочетания близка к 0°. При более высокой температуре, особенно на солнечном свете, diazosоединение довольно быстро разлагается. Поэтому анализ рекомендуется вести в комнате с искусственным освещением. Для охлаждения раствора в него набрасывают лед и, размешивая стеклянной палочкой, вливают из охлаждаемой ледяной водой бюретки (рис. 32) раствор diazosоединения.

Раствор диазосоединения приливают по 0,5 мл. Ошибка анализа незначительна, но при расчете объем спущенного из бюретки раствора диазосоединения обычно берут на 0,5 мл меньше.

Амино- и оксисоединения сочетают обычно в истинных растворах, хотя сравнительно часты случаи, когда процесс сочетания ведут в тонкой суспензии (α -нафтол). Конец реакции сочетания определяют пробой на вытек с диазораствором и раствором азосоставляющей (стр. 150).

В качестве диазорастворов при аналитическом определении соединений, содержащих амино- и оксигруппы, наиболее часто употребляют диазосоединения, полученные из анилина, *m*- и *n*-нитроанилина, *n*-толуидина. С диазобензолом сочетают α -нафтол, *m*-фенилендиамин, алую кислоту; с *n*-нитродиазобензолом — β -нафтол, хромотроповую и Аш-кислоту, с *n*-метилдiazобензолом — соль Шеффера, Р-соль; с *m*-нитродиазобензолом — Г-соль.

Ход определения

Точную навеску 0,02—0,025 моль фенола или нафтола переносят в мерную колбу на 200 мл, приливают к ней 10 мл 25%-ного раствора едкого натра и 50 мл горячей воды. Нафтол- и аминафтолсульфокислоты, как правило, растворяют в 40—50 мл 10%-ного раствора соды.

По растворении навески объем водой доводят до метки.

25 мл полученного раствора отбирают пипеткой в толстостенный стакан для сочетания, прибавляют туда 100 мл холодной воды, разбавленную уксусную кислоту до кислой реакции на лакмусовую бумажку, 5 г соды и несколько кусочков льда. Титруют при 0—5° раствором диазосоединения.

Аминафтолсульфокислоты рекомендуется сочетать в среде уксуснокислого натрия. Для этого к 25 мл испытуемого раствора добавляют 100 мл воды и 25 мл 25%-ного раствора уксуснокислого натрия. Конец сочетания определяют пробой на вытек сначала с диазораствором, а затем с 2%-ным раствором Аш-кислоты.

Содержание аминафтолов и их производных рассчитывают по формуле (в %):

$$C = \frac{\mathcal{E}(V - 0,5)K \cdot V_K \cdot 100}{10000 \cdot V_{\Pi} \cdot a},$$

где *a* — навеска, г; $\mathcal{E}$ — эквивалентная масса исследуемого вещества; *V* — объем 0,1 н. раствора диазосоединения с коэффициентом нормальности *K*, мл; *V_K* — объем колбы, мл; *V_П* — объем пипетки, мл.

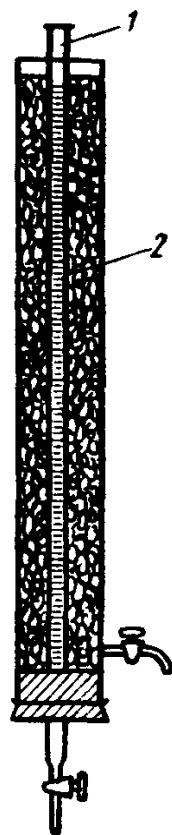


Рис. 32. Бюретка для анализа методом азосочетания:

1 — бюретка;
2 — стеклянный кожух для охлаждения бюретки льдом

Приготовление 0,1 и 0,05 н. растворов дiazосоединений

Определение нормальности непосредственно диазораствора обычно сопряжено с рядом трудностей. Поэтому в лабораторной практике диазораствор готовят из соли амина с известным ее содержанием: диазотируют рассчитанным количеством нитрита натрия и разбавляют диазораствор в определенное число раз. В большинстве случаев для получения указанных растворов пользуются 0,2 н. растворами солей аминов. Разбавляя их в 2 раза, получают 0,1 н. раствор, а в 4 раза — 0,05 н. раствор диазосоединения с тем же коэффициентом нормальности, что и для исходного амина.

100 мл 0,2 н. раствора солянокислой соли амина переносят в мерную колбу при 200 мл и охлаждают до 0°. Одновременно до той же температуры охлаждают дистиллированную воду. К охлажденному раствору соли амина из бюретки, охлаждаемой ледяной водой, приливают, размешивая стеклянной палочкой, 40,2 мл 0,5 н. раствора нитрита натрия. Раствор оставляют стоять при 0° 30 мин. Затем проверяют наличие избытка нитрита, причем иодкрахмальная бумажка должна окраситься весьма слабо, т. е. показать небольшой избыток нитрита. Раствор доводят ледяной водой до метки.

Полученный раствор диазосоединения при температуре, близкой к 0°, и в отсутствие попадания прямых солнечных лучей практически не меняет своего титра в течение 4 ч.

Готовя 0,1 н. раствор диазотолуола, диазотирование толуидина можно вести при температуре до 15°.

Приготовление 0,2 н. раствора солянокислого анилина и м-нитроанилина

25,9 г (0,2 моль) солянокислого анилина растворяют в 300—400 мл дистиллированной воды. Раствор отфильтровывают от механических примесей в мерную колбу на 1 л, прибавляют туда 50 мл химически чистой концентрированной соляной кислоты и объем водой доводят до метки.

Аналогично готовят солянокислую соль м-нитроанилина; только исходят не из соли, а из свободного амина, который сначала обрабатывают 10 мл концентрированной соляной кислоты, а затем уже разбавляют водой. Прибавляют потребное количество кислоты и воды до метки.

Приготовление 0,2 н. раствора солянокислого п-нитроанилина

27,6 г (0,2 моль) чистого! тонко измельченного п-нитроанилина в мерной колбе на 1 л обрабатывают 180 мл химически чистой концентрированной соляной кислоты. Смесь, часто размешивая, либо

выдерживают 12—24 ч при комнатной температуре, либо нагревают на водяной бане 3—5 ч. Затем, охладив раствор, его объем доводят водой до метки.

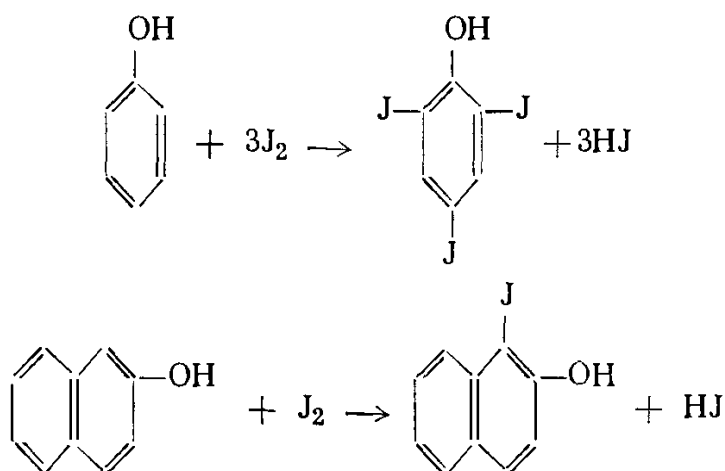
*Приготовление 0,2 н. раствора
солянокислого *p*-толуидина*

21,4 г (0,2 моль) перегнанного *p*-толуидина (т. пл. 43,5—44°) помещают в мерную колбу на 1 л и растворяют в 200 мл дистиллированной воды и 60 мл химически чистой концентрированной соляной кислоты. Раствор водой доводят до метки.

Довольно часто амины, особенно аминосульфокислоты, анализируют как методом сочетания, так и методом диазотирования. Данные, полученные обоими методами, не должны давать расхождений более чем на 0,5%.

Кроме указанных выше общих методов анализа amino- и оксисоединений, некоторые из них анализируют и другими способами: Так, например, β-нафтол, Г-соль и некоторые другие легко иодирующиеся вещества могут быть количественно определены иодометрически; анилин, метаниловая кислота определяются бромометрически и т. д.

Иодометрический метод анализа фенола, нафтола и некоторых их производных основан на окислении иодом в слабощелочной среде:



Для иодирования прибавляют избыток иода, который затем оттитровывают тиосульфатом натрия (см. анализ Г-соли и др.). Иодометрическое определение β-нафтола, фенола, Г-соли и соли Шеффера предложено вести потенциометрически. Точность анализа в этом случае значительно выше; длится он меньшее время.

Х о д о п р е д е л е н и я. Точную навеску 3—3,5 ммоль тщательно растертого испытуемого нафтола растворяют в стаканчике на 100 мл в 50 мл воды и 10 мл 0,5 н. раствора едкого натра. Раствор переносят в мерную колбу на 250 мл и водой доводят до метки.

25 мл полученного раствора отбирают пипеткой в стакан для титрования емкостью 300 мл, добавляют к нему 1 мл концентрированной соляной кислоты до появления кислой реакции на фенолфта-

леин и 200—225 мл воды. Небольшими порциями вносят в смесь 5—6 г гидрокарбоната натрия. Если нафтол не растворится, стакан слегка подогревают.

За 5—10 мин до начала титрования включают потенциометр в сеть и настраивают его согласно прилагаемой к нему инструкции. Стакан с испытуемым раствором подставляют под платиновый и каломельный электроды, которые подключают к потенциометру. Включив мешалку, приступают к титрованию.

0,1 н. раствор иода прибавляют медленно. После каждого прибавления измеряют потенциал. Целесообразно в начале титрования ставить реохорд на 300 мв и прибавлять раствор иода сначала по 0,2—0,5 мл до тех пор, пока отклонение стрелки гальванометра от нулевой точки не будет равно двум делениям вправо. После этого раствор иода прибавляют по 1—2 капли и производят замер потенциала после 1—2-минутной выдержки. Прибавление иода ведут до тех пор, пока стрелка гальванометра не отклонится сильно влево. Дальнейшее прибавление не вызывает большого приращения потенциала.

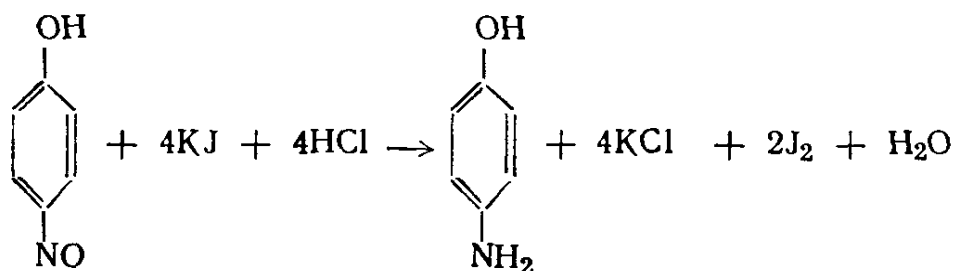
Эквивалентную точку фиксируют по максимальному приращению потенциала $\left(\frac{\Delta E}{\Delta V}\right)$.

Содержание нафтола рассчитывают по формуле (в %):

$$\% \text{ содержание} = \frac{Э \cdot V \cdot K \cdot V_{\text{к}} \cdot 100}{10\,000 \cdot V_{\text{п}} \cdot a},$$

где a — навеска вещества, г; $Э$ — эквивалентная масса (для β -нафтола, соли Шеффера и Г-соли равен $\frac{\text{мол. м.}}{2}$, для фенола $= \frac{\text{мол. м.}}{6}$); V — объем 0,1 н. раствора иода с коэффициентом нормальности K , мл; $V_{\text{к}}$ — объем колбы, мл; $V_{\text{п}}$ — объем пипетки, мл.

Анализ нитрозофенолов основан на восстановлении нитрозогруппы иодистоводородной кислотой



По количеству выделившегося иода судят о содержании нитрозофенола.

Х о д о п р е д е л е н и я. Точную навеску 2,5—3 г n -нитрозофенола растворяют в 100 мл 5%-ного раствора едкого натра. Раствор переносят в мерную колбу на 250 мл и доводят водой до метки. В коническую колбу с притертой пробкой вносят 10 мл 10%-ного раствора иодистого калия, 10 мл химически чистой концентрированной соляной кислоты и 10 мл приготовленного раствора нитро-

зофенола. Колбу закрывают пробкой и оставляют стоять в темноте в течение 2 ч. Приливают 100 мл воды. Выделившийся иод оттитровывают 0,1 н. раствором тиосульфата.

Параллельно ставится глухой опыт.

Содержание *n*-нитрозофенола рассчитывают по формуле (в %):

$$C = \frac{\mathcal{E} \cdot K \cdot (V_1 - V_2) V_K \cdot 100}{10\,000 \cdot V_{\Pi} \cdot a},$$

где *a* — навеска нитрозофенола, г; $\mathcal{E}$ — эквивалентная масса нитрозофенола; *V*₁ — объем 0,1 н. раствора тиосульфата натрия с коэффициентом нормальности *K*, пошедшего на титрование иода испытуемого раствора, мл; *V*₂ — то же в глухом опыте, мл; *V*_к — объем колбы, мл; *V*_π — объем пипетки, мл.

Фенилендиамины

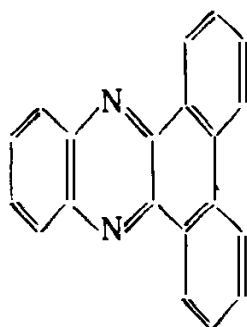
Как указывалось выше, определение фенилендиаминов диазотированием невозможно, так как при взаимодействии с азотистой кислотой, помимо диазотирования, протекает ряд побочных процессов. Метод анализа смеси основан на том, что *o*-изомер количественно выделяют из смеси, обрабатывая бисульфитным соединением фенантренхинона. При этом образуется фенантро-9,10-феназин. *m*-Фенилендиамин сочетается с диазобензолом в присутствии тиосульфата натрия; *o*- и *n*-фенилендиамины в этих условиях не сочетаются. *n*-Фенилендиамин определяют по разности после сочетания с *n*-нитродиазобензолом.

Определение *o*-фенилендиамина

Точную навеску (около 3 г) смеси изомеров фенилендиаминов растворяют в 15 мл 80%-ного уксусной кислоты. Раствор разбавляют дистиллированной водой и доводят в мерной колбе на 250 мл до метки (раствор А).

25 мл полученного раствора переносят в стакан на 500 мл, прибавляют к нему 100 мл 30%-ного раствора бисульфита натрия, 5 мл 80%-ной уксусной кислоты и 200 мл воды. Раствор нагревают до кипения, быстро вливают в него 50 мл бисульфитного соединения фенантренхинона и оставляют стоять на ночь.

На следующий день осадок фенантро-9,10-феназина фильтруют



через стеклянный фильтр № 4, предварительно высушенный до постоянного веса при 110°. Осадок сушат до постоянного веса при 110°.

Содержание *о*-фенилендиаминa вычисляют по формуле (в %):

$$C = \frac{M_1 \cdot b \cdot V_K \cdot 100}{M_2 \cdot V_{\Pi} \cdot a},$$

где *a* — навеска, г; *b* — масса осадка фенантро-9,10-феназина, г; *M*₁ — мол. м. *о*-фенилендиаминa; *M*₂ — мол. м. фенантрофеназина; *V*_к — объем колбы, мл; *V*_п — объем пипетки, мл.

Примечание. Бисульфитное соединение фенантренхинона готовят, медленно всыпая 0,5 г фенантренхинона при 60° в раствор 0,6 г NaHSO₃ в 1,5 мл воды. После растворения фенантренхинона раствор разбавляют водой до 100 мл и фильтруют.

Определение *м*-фенилендиаминa

25 мл раствора *A* отбирают пипеткой в толстостенный стакан для сочетания, вносят в него 50 мл 20%-ного раствора уксуснокислого натрия, 100 мл воды и 3 г кристаллического тиосульфата натрия Na₂S₂O₃ · 5H₂O. При 0° титруют 0,1 н. раствором диазобензола (стр. 298).

Содержание *м*-фенилендиаминa рассчитывают по формуле (в %):

$$C = \frac{\mathcal{E} \cdot V \cdot K \cdot V_K \cdot 100}{10\,000 \cdot V_{\Pi} \cdot a},$$

где *a* — навеска, г; $\mathcal{E}$ — эквивалентная масса *м*-фенилендиаминa; *V* — объем 0,1 н. раствора диазобензола с коэффициентом нормальности *K*, мл; *V*_к — объем колбы, мл; *V*_п — объем пипетки, мл.

Определение общего содержания фенилендиаминов

25 мл раствора *A* в условиях определения *м*-фенилендиаминa сочетают с 0,1 н. раствором *п*-нитродиазобензола. Лучше сочетать в присутствии защитного коллоида — процесс идет значительно быстрее.

Общее содержание фенилендиаминов рассчитывают по формуле (в %):

$$C = \frac{\mathcal{E} \cdot V \cdot K \cdot V_K \cdot 100}{10\,000 \cdot V_{\Pi} \cdot a},$$

где *a* — навеска, г; $\mathcal{E}$ — эквивалентная масса фенилендиаминa; *V* — объем 0,1 н. раствора *п*-нитродиазобензола с коэффициентом нормальности *K*, мл; *V*_к — объем колбы, мл; *V*_п — объем пипетки, мл.

Содержание *п*-фенилендиаминa определяют по разности.

Анилид ацетоуксусной кислоты и азотолы

Точную навеску (0,3—0,4 г) анилида ацетоуксусной кислоты или азотола вносят в стакан на 100 мл, растворяют ее в 60—80 мл пиридина (т кип 114—117°) и титруют 0,1 н. раствором диазобензола. Титрование считают оконченным, если проба на вытек с Аш-кислотой дает розовое окрашивание.

Содержание рассчитывают по формуле (в %)

$$C = \frac{M \cdot V \cdot K \cdot 100}{10\,000 \cdot a},$$

где M — мол. м анилида или азотола, a — навеска испытуемого вещества, г, V — объем 0,1 н. раствора диазобензола с коэффициентом нормальности K , мл

Определение содержания нерастворимого остатка в щелочи

Навеску около 10 г растворяют в 150 мл 2%-ного раствора едкого натра. Полученный раствор фильтруют через высушенный до постоянной массы стеклянный фильтр № 3. Осадок на фильтре промывают дистиллированной водой до отрицательной реакции на фенолфталеиновую бумажку и сушат до постоянной массы при 70—80°.

$$\% \text{ нерастворимого вещества} = \frac{(a - b) \cdot 100}{b},$$

где a — масса фильтра с осадком, г, b — масса пустого фильтра, г; b — навеска, г

1-Нафтол-4-сульфокислота

Определение суммы нафтол- и нафтиламинсульфокислот

Точную навеску (около 5 г) нафтолсульфокислоты растворяют в 20 мл 10%-ного раствора соды. Реакция раствора должна быть щелочной на бриллиантовую желтую бумажку. Раствор переносят в мерную колбу на 100 мл и водой доводят до метки. 25 мл полученного раствора отбирают пипеткой в стакан для титрования, добавляют к нему 100 мл воды и нагревают его до 35—40°. При этой температуре прибавляют 10 мл концентрированной соляной кислоты и быстро титруют 0,5 н. раствором нитрита натрия.

Количество нафтол- и нафтиламинсульфокислоты в пересчете на нафтолсульфокислоту вычисляют по формуле (в %):

$$C_1 = \frac{224,2 \cdot V \cdot K \cdot V_K \cdot 100}{2000 \cdot a \cdot V_{\Pi}},$$

где a — навеска испытуемого вещества, г, V — объем 0,5 н. раствора нитрита натрия с коэффициентом нормальности K , мл, V_K — объем колбы, мл, V_{Π} — объем пипетки, мл

Определение содержания нафтионовой кислоты

После диазотирования и нитрозирования избыток нитрита оттитровывают несколькими каплями 0,1 н. раствора сульфобензилметилпиразолона до отрицательной реакции на иодкрахмальную бумажку. К раствору добавляют 50 г льда, 250 мл воды, 50 мл 10%-ного раствора соды и 25 мл 0,1 н. раствора сульфобензилметилпиразолона. Сочетание ведут при 10—15° в щелочной среде рН 9,5—10. В случае необходимости добавляют раствор соды. Конец сочетания определяют пробой на вытек с 2%-ным содовым раствором Аш-кислоты.

После сочетания в раствор осторожно вносят 10—15 мл концентрированной соляной кислоты до рН 2—3. Избыток сульфобензилметилпиразолона оттитровывают 0,1 н. раствором нитрита натрия (V_1).

Одновременно ставится глухой опыт. Для этого в стакан для титрования наливают 300 мл воды, 20—25 мл концентрированной соляной кислоты и 25 мл 0,1 н. раствора сульфобензилметилпиразолона. Титруют полученный раствор 0,1 н. раствором нитрита натрия.

Количество нафтионовой кислоты рассчитывают по формуле (в %):

$$C_2 = \frac{223,2 \cdot (V_2 - V_1) \cdot K \cdot V_K \cdot 100}{10\,000 \cdot V_{\Pi} \cdot a},$$

где a — навеска испытуемого вещества, г; K — коэффициент нормальности 0,1 н. раствора нитрита натрия.

Содержание 1-нафтол-4-сульфокислоты вычисляют по разности.

2-Нафтол-6,8-дисульфокислота (Г-соль)

Определение содержания суммы нафтолсульфокислот

10 г технической Г-соли растворяют в 100 мл воды с добавлением 10%-ного раствора соды до рН 9,5—10. Раствор переносят в мерную колбу на 500 мл и водой доводят до метки (раствор А).

50 мл раствора А отбирают пипеткой в толстостенный стакан для титрования, прибавляют к нему 100 мл 10%-ного раствора соды, 30 г льда. Титруют его 0,05 н. раствором *м*-нитродиазобензола (стр. 298). Конец сочетания определяют пробой на вытек с 2%-ным раствором Аш-кислоты.

Содержание суммы нафтолсульфокислот в пересчете на однокалиевую соль рассчитывают по формуле (в %):

$$C_1 = \frac{342,4 \cdot V \cdot K \cdot V_K \cdot 100}{20\,000 \cdot V_{\Pi} \cdot a},$$

где a — навеска продукта, г; V — объем 0,05 н. раствора *м*-нитродиазобензола с коэффициентом нормальности K , мл; V_K — объем колбы, мл; V_{Π} — объем пипетки, мл.

Определение примеси 2-нафтол-3,6-дисульфокислоты (Р-соли) и 2-нафтол-6-сульфокислоты (соли Шеффера)

В 250 мл раствора А вливают несколько миллилитров соляной кислоты до рН 2—3. Раствор в ледяной бане охлаждают примерно до 5° и добавляют к нему 5 г химически чистого бикарбоната натрия. Из бюретки вливают в него 0,1 н. раствор иода до появления реакции на иодкрахмальную бумажку. Затем добавляют еще 4 мл этого же раствора иода. Через 5 мин определяют наличие иода. Если иод в избытке, раствор осторожно подкисляют 10 %-ной соляной кислотой до кислой реакции (до первоначального значения рН). Приливают 1 мл раствора крахмала и титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия.

Содержание Р-соли и соли Шеффера рассчитывают по формуле (в %):

$$C_2 = \frac{342,4 \cdot (V_1 \cdot K_1 - V_2 \cdot K_2) \cdot V_K \cdot 100}{1000 \cdot 2 \cdot V_{\Pi} \cdot a},$$

где a — навеска испытуемого продукта, г; V_1 — объем 0,1 н. раствора иода с коэффициентом нормальности K_1 ; V_2 — объем 0,1 н. раствора тиосульфата натрия с коэффициентом нормальности K_2 , мл.

Примесь Р-соли и соли Шеффера в пересчете на 100 %-ную сумму солей нафтолсульфокислот рассчитывают по формуле (в %):

$$C_3 = \frac{648 \cdot (V_1 \cdot K_1 - V_2 \cdot K_2) \cdot 100}{a \cdot C_1}.$$

Содержание Г-соли рассчитывают по формуле (в %):

$$C = C_1 - C_2.$$

2-Нафтол-3,6-дисульфокислота (Р-соль)

Определение суммы натриевых солей нафтолсульфокислот

10 г технической Р-соли растворяют в мерной колбе на 250 мл (раствор А). 25 мл раствора отбирают пипеткой в стакан для титрования емкостью 400—500 мл. Добавляют к нему 100 мл 10-процентного раствора соды, лед и титруют его 0,05 н. раствором *м*-нитродиазобензола до появления окрашивания в вытеке с Аш-кислотой. Диазораствор обычно прибавляют по 0,5 мл, поэтому в расчете количество раствора *м*-нитродиазобензола на титрование уменьшают на 0,5 мл.

Общее содержание солей рассчитывают по формуле (в %):

$$C_1 = \frac{348,3 \cdot (V - 0,5) \cdot K \cdot V_K \cdot 100}{20\,000 \cdot V_{\Pi} \cdot a},$$

где a — навеска испытуемого вещества, г; V — объем 0,05 н. раствора *м*-нитродиазобензола с коэффициентом нормальности K , мл; V_K — объем колбы, мл; V_{Π} — объем пипетки, мл.

*Определение суммы солей 2-нафтол-3,6-дисульфокислоты
и 2-нафтол-6-сульфокислоты*

В колбу для титрования емкостью 500 мл переносят пипеткой 25 мл раствора А, добавляют к нему 200 мл воды и 5 г гидрокарбоната натрия. Раствор на ледяной бане охлаждают до 10° и титруют его 0,1 н. раствором иода до появления синего пятна на иод-крахмальной бумажке. Вливают 4 мл того же раствора иода и после 5-минутной выдержки осторожно, избегая бурного вспенивания, к раствору добавляют 10%-ную соляную кислоту до рН 2—3 (проба на конго-бумажку). Избыток иода оттитровывают 0,1 н. раствором тиосульфата натрия в присутствии 1 мл раствора крахмала.

Содержание натриевых солей рассчитывают по формуле (в %):

$$C_2 = \frac{348,3 \cdot (V_1 \cdot K_1 - V_2 \cdot K_2) \cdot V_K \cdot 100}{10\,000 \cdot 2 \cdot V_H \cdot a}.$$

где a — навеска, г; V_1 — объем 0,1 н. раствора иода, пошедшего на титрование, мл; K_1 — коэффициент нормальности раствора иода; V_2 — объем 0,1 н. раствора тиосульфата натрия с коэффициентом нормальности K_2 , мл.

*Определение примеси натриевой соли 2-нафтол-
6,8-дисульфокислоты*

Содержание натриевой соли 2-нафтол-6,8-дисульфокислоты, отнесенное к сумме натриевых солей нафтолсульфокислот, рассчитывают по формуле (в %):

$$C_3 = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \cdot 100.$$

*Определение содержания натриевой соли 2-нафтол-
-6-сульфокислоты (по отношению к сумме натриевых солей
нафтолсульфокислот)*

К точной навеске (около 5 г) испытуемой Р-соли прибавляют 20 мл 7,5%-ного раствора хлористого натрия. Смесь нагревают в колбочке с воздушным холодильником емкостью 300—400 мл до полного растворения. К горячему раствору, хорошо размешивая стеклянной палочкой, небольшими порциями приливают 200 мл абсолютного спирта. Раствор охлаждают до 20°, закрывают колбу пробкой и встряхивают в течение 30 мин.

Выделившийся осадок натриевой соли 2-нафтол-6-сульфокислоты отфильтровывают через двойной фильтр; осадок в несколько приемов промывают 50 мл 92%-ного спирта. Фильтрат и промывные воды переносят в колбу Эрленмейера на 300—400 мл. Колбу из-под фильтрата ополаскивают 2—3 раза небольшим количеством 92%-ного спирта. Промывной спирт вливают в основной фильтрат. Колбу

присоединяют к холодильнику. Спирт отгоняют на водяной бане. Оставшиеся капли спирта удаляют, продувая в колбу воздух.

Сухой остаток в той же колбе растворяют в 200—250 мл воды. В раствор вливают 0,1 н. раствор соляной кислоты до появления кислой реакции на конго-бумажку ($\text{pH} \sim 3$). Охлаждают его до 10° и прибавляют к нему 10 г гидрокарбоната натрия. Размешивая стеклянной палочкой, спускают в него по 3 мл 0,1 н. раствора иода до появления ясной реакции на иодкрахмальную бумажку после трехминутной выдержки. Затем в раствор осторожно вливают 10%-ную соляную кислоту до pH 2—3 и прибавляют к нему 1 мл раствора крахмала. Избыток иода оттитровывают 0,1 н. раствором тиосульфата натрия.

Содержание натриевой соли 2-нафтол-6-сульфокислоты по отношению к сумме нафтолсульфокислот рассчитывают по формуле

$$C_4 = \frac{246 \cdot [(V_1 - 1) \cdot K_1 - V_2 \cdot K_2] \cdot 100 \cdot 100}{10\,000 \cdot 2 \cdot a \cdot C_2},$$

где a — навеска, г; V_1 — объем 0,1 н. раствора иода с коэффициентом нормальности K_1 , мл; V_2 — объем 0,1 н. раствора тиосульфата натрия с коэффициентом нормальности K_2 , мл.

2-Нафтол-1-сульфокислота

Точную навеску (около 5 г) натриевой соли нафтолсульфокислоты помещают в круглодонную колбу емкостью 100—125 мл. Приливают к ней 50 мл 20%-ной серной кислоты и кипятят ее с обратным холодильником 2 ч. При этом отщепляется сульфогруппа и образуется β -нафтол.

После гидролиза раствор охлаждают до комнатной температуры и осторожно нейтрализуют 25%-ным раствором едкого натра. Добавляют еще 10 мл этого же раствора и растворяют β -нафтол при слабом нагревании.

Раствор нафтолята натрия переносят в мерную колбу на 200 мл и доливают воду до метки.

Содержание β -нафтола определяют либо методом сочетания (стр. 297), либо нодометрически (стр. 299). Зная количество β -нафтола, можно определить содержание нафтолсульфокислоты, так как гидролиз ее в указанных условиях проходит количественно.

АНАЛИЗ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ДРУГИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ

Хлорбензол

Анализу подвергают III фракцию с т. кип. $124—132^\circ$ (см. получение хлорбензола).

Технический хлорбензол (т. кип. 124—132°) разгоняют с дефлегматором длиной 60—75 см, собирая две фракции: головную с т. кип. до 130° и основную с т. кип. 130—132°. Далее при 15° пикнометрически определяют плотности обеих фракций и остатка в перегонной колбе.

Зная плотности, содержание бензола и полихлоридов определяют по приведенной ниже таблице.

Содержание C_6H_6 , %	Плотность	Содержание $C_6H_5Cl_2$, %	Плотность
0	1,1123	0	1,1123
1	1,1096	1	1,1138
2	1,1069	2	1,1154
3	1,1042	3	1,1170
4	1,1015	4	1,1187
5	1,0987	5	1,1204
6	1,0960	6	1,1221
7	1,0933	7	1,1239
8	1,0906	8	1,1255
9	1,0879	9	1,1273
10	1,0852	10	1,1290
15	1,0720	15	1,1379

Хлористый бензил и бензальхлорид

Точную навеску (0,2—0,3 г) хлористого бензила или бензальхлорида помещают в круглодонную колбочку на 100 мл, вливают в колбу 25 мл 4 н. спиртового раствора едкого натра и кипятят смесь с обратным холодильником 1 ч. Горячий раствор охлаждают до комнатной температуры и подкисляют 50 мл 20%-ной азотной кислоты. Приливают к нему 25 мл 0,1 н. раствора азотнокислого серебра. Через несколько минут избыток его оттитровывают 0,1 н. раствором роданистого аммония в присутствии железо-аммиачных квасцов.

П р и м е ч а н и я. 1. Едкий натр для омыления и азотная кислота для подкисления не должны содержать хлора. В противном случае ставят глухой опыт.

2. Хлор в реакционной массе после подкисления азотной кислотой может быть определен потенциометрически (стр. 285).

Зная процентное содержание хлора в испытуемом образце, можно рассчитать содержание индивидуальных веществ следующим образом:

а) содержание хлора в исследуемом образце —

$$\% A = \frac{35,46 (V_{AgNO_3} \cdot K_{AgNO_3} - V_{NH_4SCN} \cdot K_{NH_4SCN})}{100 \cdot m \cdot a};$$

б) содержание хлористого бензила и толуола в первой фракции —

$$\% \text{ содержание } C_6H_5CH_2Cl = \frac{A \cdot 100}{28,01} = X_1,$$

$$\% \text{ содержание толуола} = 100 - X_1;$$

в) содержание хлористого бензила и бензальхлорида во второй фракции —

$$\% \text{ содержание } C_6H_5CHCl_2 = \frac{(A - 28,01) \cdot 100}{44,03 - 28,01} = X_2,$$

$$\% \text{ содержание } C_6H_5CH_2Cl = 100 - X_2;$$

г) содержание бензальхлорида и бензотрихлорида в третьей фракции —

$$\% \text{ содержание } C_6H_5CCl_3 = \frac{(A - 44,03) \cdot 100}{54,41 - 44,03} = X_3,$$

$$\% \text{ содержание } C_6H_5CHCl_2 = 100 - X_3.$$

Значения 28,01; 44,03; 54,41 — процентное содержание хлора — соответственно в хлористом бензиле, бензальхлориде и бензотрихлориде.

Фталевый ангидрид

Берут две точных навески (примерно по 1 г) тонко измельченного фталевого ангидрида. Одну навеску растворяют при нагревании в 80 мл свежепрокипяченной дистиллированной воды. Охлаждая, раствор титруют 0,5 н. раствором едкого натра в присутствии фенолфталеина. Раствор едкого натра для этих целей готовят в свежепрокипяченной воде, не содержащей ионов CO_3^{2-} .

Вторую навеску переносят в колбу Эрленмейера на 100 мл, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, и растворяют в 15 мл абсолютного метилового спирта. Раствор нагревают на водяной бане при слабом кипении в течение 30 мин. После этерификации колбочку охлаждают до комнатной температуры, массу разбавляют холодной свежепрокипяченной дистиллированной водой до 70 мл и титруют 0,5 н. раствором едкого натра в присутствии фенолфталеина.

Содержание фталевого ангидрида рассчитывают по формуле (в %):

$$C = \left(\frac{V_1}{a} - \frac{V_2}{b} \right) \cdot K \cdot 7,446,$$

где a — первая навеска, г; b — вторая навеска, г; V_1 — объем 0,5 н. раствора едкого натра с коэффициентом нормальности K , пошедшего на титрование первой навески, мл; V_2 — объем 0,5 н. раствора едкого натра, пошедшего на титрование второй навески, мл.

Антрахинон, β-метил- и β-хлорантрахинон

К точной навеске (около 1 г) испытуемого вещества в фарфоровом стакане емкостью 250—300 мл приливают 10 г 15%-ного олеума. Смесь, размешивая, нагревают на водяной бане 10 мин. В горячий раствор по каплям вливают 25 мл кипящей уксусной кислоты. Охлаждают его ледяной водой и за 40—60 мин по каплям прибавляют к нему 50 мл воды. Далее раствор разбавляют 150 мл воды. Через 30—40 мин выделившийся антрахинон отфильтровывают, отсасывая через взвешенный фильтр.

Осадок на фильтре промывают сначала водой до $pH > 6$, затем два раза горячим 5%-ным раствором едкого натра и снова горячей водой до нейтральной или слабощелочной реакции (pH 7—8). Сушат осадок на воронке при 85—95° до постоянного веса. Высушенный осадок количественно переносят в прокаленный взвешенный тигель, осторожно возгоняют антрахинон, следя за тем, чтобы он не конденсировался на стенках тигля. После возгонки тигель охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Содержание антрахинона рассчитывают по формуле

$$\% \text{ содержание} = \frac{(b - в) - (г - д)}{a} \cdot 100,$$

где a — навеска, г; b — масса воронки с фильтром и осадком, г; $в$ — масса воронки с фильтром, г; $г$ — масса тигля после возгонки антрахинона, г; $д$ — масса пустого тигля, г.

Определение содержания золы

Точную навеску (1.5—2 г) испытуемого антрахинона сжигают в тигле. Остаток прокаливают в муфельной печи до постоянного веса.

$$\% \text{ Содержание золы} = \frac{\text{масса золы}}{\text{навеска}} \cdot 100.$$

Антрахинон-1-сульфо- и 1,5-дисульфокислота

В трехгорлую колбу емкостью 100—125 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, вносят точную навеску (около 2 г) соли антрахинонсульфокислоты. Вливают в нее 10 мл химически чистой концентрированной соляной кислоты и 30 мл воды. Включив мешалку, нагревают смесь на водяной бане. Затем по каплям в течение 3 ч вносят в нее раствор 3.2 г $KClO_3$ в 30 мл воды и нагревают ее на кипящей водяной бане до полного обмена сульфогруппы на хлор.

Реакцию считают оконченной, если при кипячении фильтрата пробы с 1—2 кристалликами $KClO_3$ больше не выделяется осадок хлорпроизводного или если при добавлении раствора гидросуль-

фита к подщелоченному 30%-ным раствором едкого натра фильтрату не будет появляться красное окрашивание. Во избежание потерь при определении конца реакции осадок отфильтрованных проб возвращают обратно в колбу.

По окончании хлорирования осадок хлорпроизводного отфильтровывают через взвешенный стеклянный фильтр № 1, промывают горячей водой и сушат при 85—95° до постоянного веса. Определяют т. пл. α-хлорантрахинона (162°) и 1,5-дихлорантрахинона (244°).

Содержание соли антрахинонсульфокислоты рассчитывают по формуле

$$\% \text{ содержание} = \frac{M_1}{M_2} \cdot \frac{(v - z) 100}{a 0,97},$$

где a — навеска соли антрахинонсульфокислоты, г; v — масса фильтра с осадком, г; z — масса пустого фильтра, г, M_1 — мол. м. калиевой соли антрахинон-1-сульфокислоты (326,1) и двунатриевой соли 1,5-дисульфокислоты (412,2), M_2 — мол. м. монохлорпроизводного антрахинона (242,52) и дихлорпроизводного (276,97); 0,97 — практический коэффициент обмена сульфогруппы на хлор в производных антрахинона.

АНАЛИЗ КРАСИТЕЛЕЙ

Оценку качества (оттенка) и определение концентрации красящего вещества в техническом красителе рекомендуется производить колористически, колориметрически или химическим анализом.

В колористическом методе сравнивают окраски кусков ткани определенного состава, одновременно окрашенных в стандартных условиях «типовым» и испытуемым красителями. Сравнение ведут визуально; оттенок и концентрацию технического красителя по отношению к типовому красителю (к «типу») определяют на глаз. Этот метод широко применим в практике и является основным.

В условиях лабораторного практикума, когда еще студенты не знакомы с колористическим определением содержания красителя, мы настоятельно рекомендуем для качественной характеристики производить выкраску по упрощенной методике, а содержание красящего вещества в техническом красителе определять колориметрически или химическим анализом.

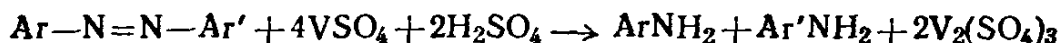
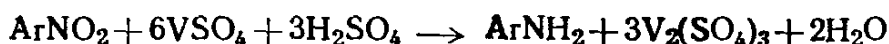
Колориметрирование растворов красителей производят на электрофотоколориметре ФЭК-М, спектрофотометрах СФ-4, СФ-2М и СФ-10 (стр. 281).

Методом восстановления анализируют нитрозо-, нитро- и азокрасители, красители с хиноидным строением и некоторые другие. В качестве восстановителей для азокрасителей рекомендуются растворы треххлористого титана $TiCl_3$, двухлористого олова $SnCl_2$ и сернокислого ванадия VSO_4 . Процесс ведут при небольшом нагре-

вании в токе углекислоты. Нами в качестве восстановителя рекомендуется сернистый ванадий. Для восстановления триарилметановых и хинониминовых красителей рекомендуется треххлористый титан.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРО- И АЗОСОЕДИНЕНИЙ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ СОЛЯМИ ДВУХВАЛЕНТНОГО ВАНАДИЯ

Анализ основан на количественном восстановлении нитро- и азогруппы до аминогруппы избытком раствора соли двухвалентного ванадия в кислой среде



и последующем титровании избытка раствора двухвалентного ванадия раствором железо-аммиачных квасцов.

Описание прибора

Работа проводится в стандартной установке для титанометрического титрования в токе углекислоты (рис. 33).

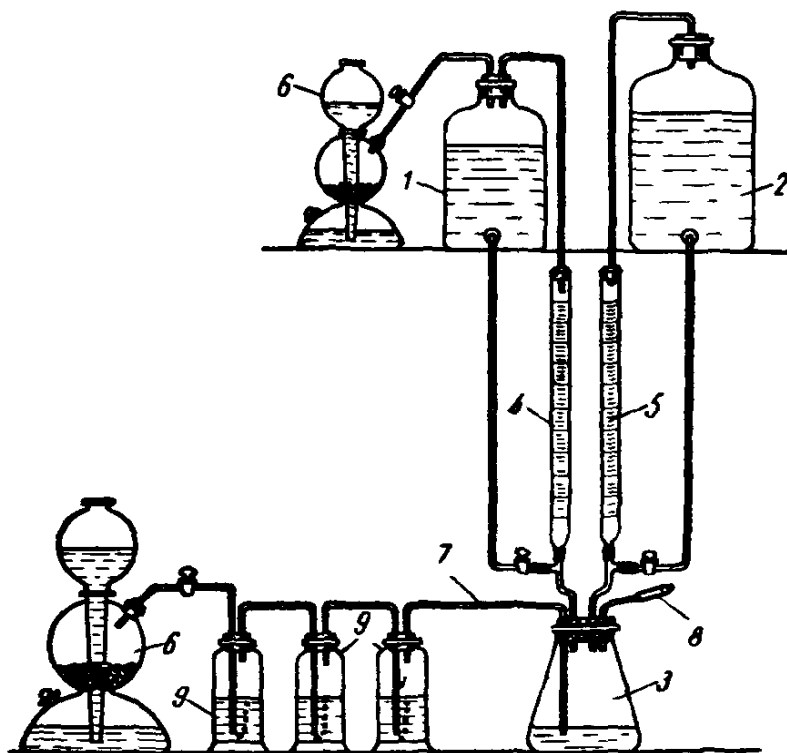


Рис. 33. Прибор для восстановления двухвалентного ванадия раствором соли:

1 — склянка с раствором сульфата ванадия; 2 — склянка с раствором железо-аммиачных квасцов; 3 — колба для восстановления и титрования; 4 — бюретка для раствора соли ванадия; 5 — бюретка для раствора железо-аммиачных квасцов; 6 — аппарат Киппа для получения углекислого газа; 7 — трубка для подачи углекислого газа; 8 — клапан Бунзена; 9 — промывные склянки

Приготовление 0,1 н. раствора соли двухвалентного ванадия

Для приготовления 10 л 0,1 н. раствора навеску $V_2O_2(SO_4)_2 \cdot 7H_2O$ (она должна содержать несколько более, чем 1 г-экв ванадия) нагревают в конической колбе в 2000 мл свежeproкипяченной дистиллированной воды и 400 мл 100%-ной серной кислоты. В горячий раствор маленькими порциями вносят 300 г цинковой пыли. Колбу на время восстановления закрывают резиновой пробкой с длинной стеклянной трубкой. Восстановление продолжается около 1 ч. Процесс оканчивают, когда раствор приобретет интенсивную фиолетовую окраску, не меняющуюся от дальнейшего прибавления цинка.

Раствор фильтруют через воронку Бюхнера. В фильтрат вливают 200 мл 100%-ной серной кислоты, разбавляют его до 10 л свежeproкипяченной дистиллированной водой, размешивают и переливают в склянку прибора, предварительно заполненную углекислым газом. Раствором можно пользоваться на второй день после приготовления.

Приготовление 0,1 н. раствора железо-аммиачных квасцов

500—550 г железо-аммиачных квасцов растворяют в 3000—4000 мл свежeproкипяченной дистиллированной воды. Раствор фильтруют через складчатый фильтр. Добавляют к фильтрату 250—300 мл 100%-ной серной кислоты, разводят его водой до 10 л и устанавливают титр по 0,1 н. раствору тиосульфата.

Установка коэффициента нормальности 0,1 н. раствора железо-аммиачных квасцов

25 мл 0,1 н. раствора железо-аммиачных квасцов переносят в коническую колбу на 250 мл, прибавляют к нему 5 г иодистого калия, 5 мл разбавленной (1 : 3) серной кислоты. Закрывают колбу пробкой. Состав взбалтывают и оставляют на 10 мин в темном месте. После этого добавляют к нему крахмал. Выделившийся иод титруют 0,1 н. раствором тиосульфата до исчезновения синей окраски. Коэффициент нормальности рассчитывают по формуле

$$T = \frac{V_m \cdot K_m}{25},$$

где V_m — расход раствора $Na_2S_2O_3$, мл; K_m — коэффициент нормальности 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$.

Ход анализа

Способ проведения анализа зависит от того, растворяется ли испытуемое вещество в разбавленных кислотах или щелочах или же нет.

Если вещества растворяются, то навеску в 3—5 г разводят в свежeproкипяченной дистиллированной воде, добавляя к ней кислоту или щелочь, и отбирают для анализа объем, содержащий 0,002—0,0025 г-экв вещества. Эквивалентная масса нитросоединения равна $\frac{1}{6}$, а азосоединения $\frac{1}{4}$ молекулярной массы, считая на каждую функциональную группу.

Отобранный из мерной колбы пипеткой раствор переносят в коническую колбу емкостью 250 мл и добавляют к нему 3—4 капли 0,5%-ного раствора сафранина. Соединив через пробку колбу 3 с бюретками 4 и 5, 5—7 мин сильным током углекислого газа вытесняют из колбы воздух. Вносят 40 мл 0,1 н. раствора соли ванадия в бюретку 4 и выдерживают 5 мин.

Избыток раствора соли ванадия под током углекислого газа из бюретки 5 оттитровывают раствором железо-аммиачных квасцов до появления красной или фиолетовой окраски индикатора.

Одновременно перед каждым анализом проводят глухой опыт (титр сернокислого ванадия при стоянии меняется).

Расчет производят по разности расходов раствора квасцов на титрование глухого и рабочего опыта по формуле

$$\% \text{ содержание вещества} = \frac{\mathcal{E}(V_1 - V_2) \cdot V_{\text{к}} \cdot K \cdot 100}{10\,000 \cdot a \cdot V_{\text{п}}},$$

где a — навеска вещества, г; $\mathcal{E}$ — эквивалентная масса вещества; V_1 — расход 0,1 н. раствора квасцов на титрование глухого опыта; V_2 — расход 0,1 н. раствора квасцов на титрование рабочего опыта; K — коэффициент нормальности 0,1 н. раствора железо-аммиачных квасцов; $V_{\text{к}}$ — объем мерной колбы; $V_{\text{п}}$ — объем пипетки.

Если вещества нерастворимы в разбавленных кислотах и щелочах, то навеску, соответствующую приблизительно 0,002—0,0025 г-экв, помещают в колбу Эрленмейера емкостью 250 мл. Растворяют навеску в 15—20 мл концентрированной H_2SO_4 . Колбу соединяют через пробку с бюреткой, в которую насыпана соль ванадия. Вытесняют из бюретки воздух углекислотой (5—7 мин). Охлаждая колбу водой со льдом и встряхивая ее, приливают 40 мл 0,1 н. раствора соли ванадия. Через 5 мин раствор охлаждают до комнатной температуры, разбавляют его 40 мл воды и вносят в него 3—4 капли 0,5%-ного раствора сафранина. Колбу соединяют с бюреткой, в которую помещены железо-аммиачные квасцы. Избыток соли ванадия оттитровывают. Определение ведут с глухим опытом.

КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ АНАЛИЗЕ ДРУГИХ КЛАССОВ И ГРУПП КРАСИТЕЛЕЙ

Из методов окисления представляют интерес те, которые основаны на титровании в кислой среде раствором марганцовокислого калия (анализ индиго) или двуххромовокислого калия (анализ

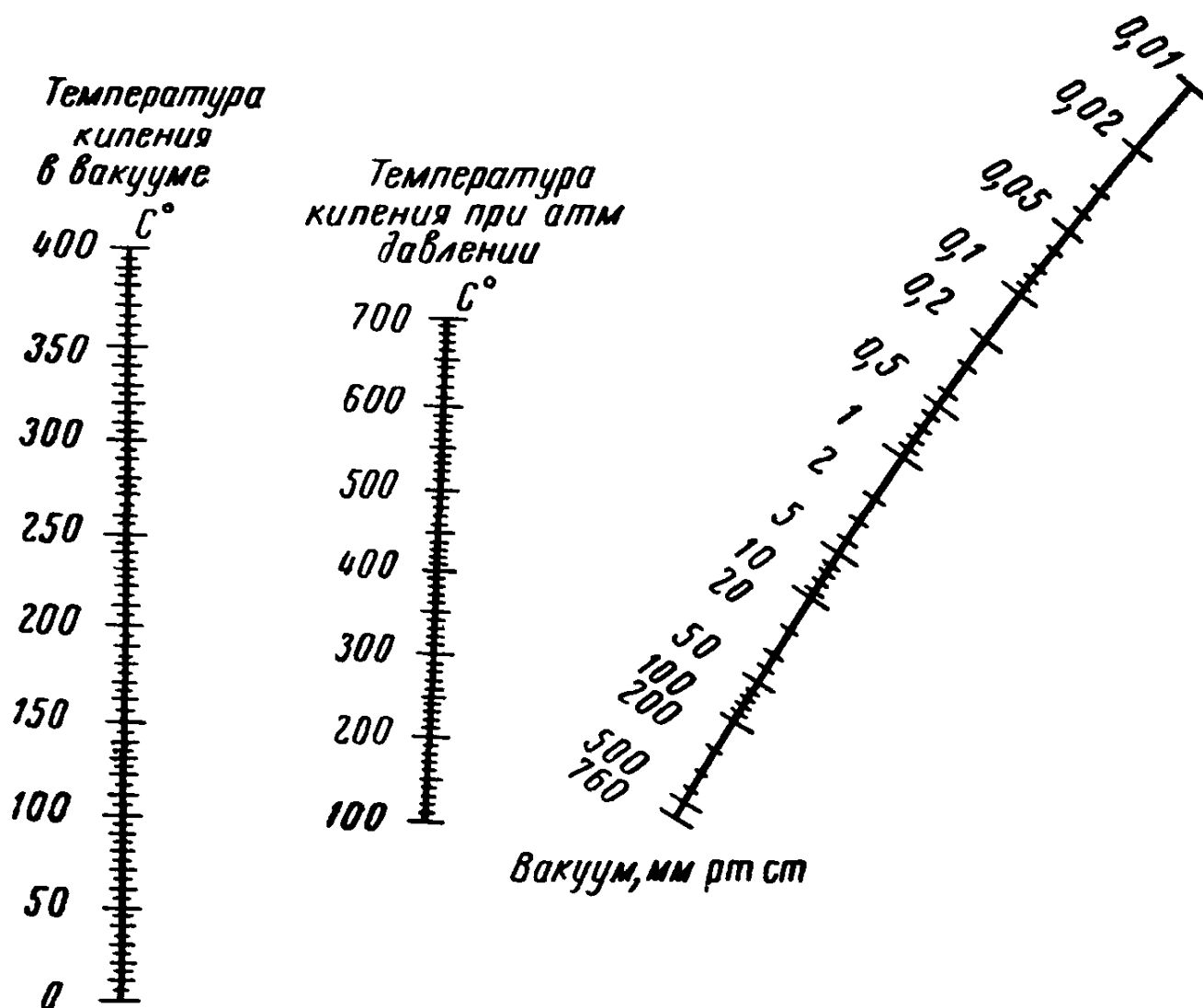
метилового голубого Ц). Имеют значение и методы, основанные на окислении красителей с улавливанием выделяющихся газов (анализ азокрасителей).

Ряд красителей аналитически характеризуется определенным содержанием тех или иных элементов: в сернистых красителях — серы, в металлосодержащих — металлов и золы. В кубовых и фталоцианиновых красителях содержание красящего вещества определяется по остатку тщательно отмытого технического красителя. Так, например, содержание пигмента голубого или зеленого фталоцианинового определяют по следующей методике.

5 г испытуемого пигмента растирают в тонкий порошок и растворяют в 60 г 96%-ной серной кислоты при 15—20°, хорошо размешивая 30 мин. Полноту растворения проверяют под микроскопом. Полученный раствор осторожно выливают в 0,5 л воды. Выделившийся осадок пигмента фильтруют, промывают горячей водой до исчезновения кислой реакции на конго-бумажку и сушат при 100° до постоянного веса.

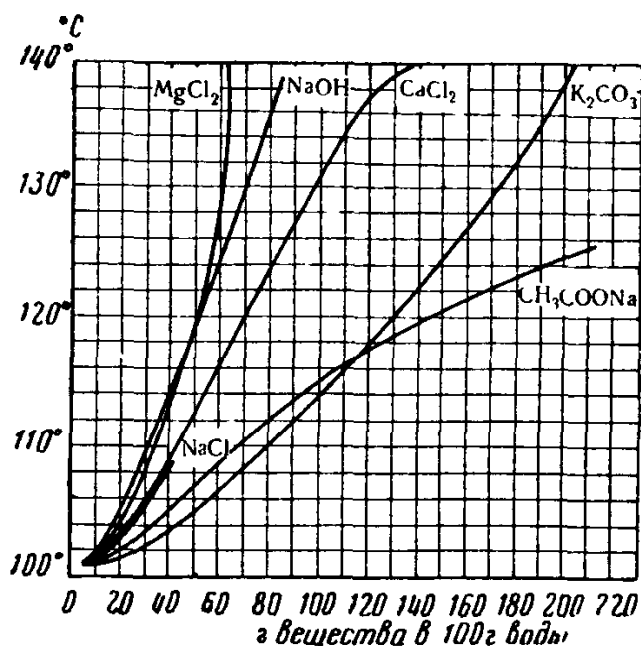
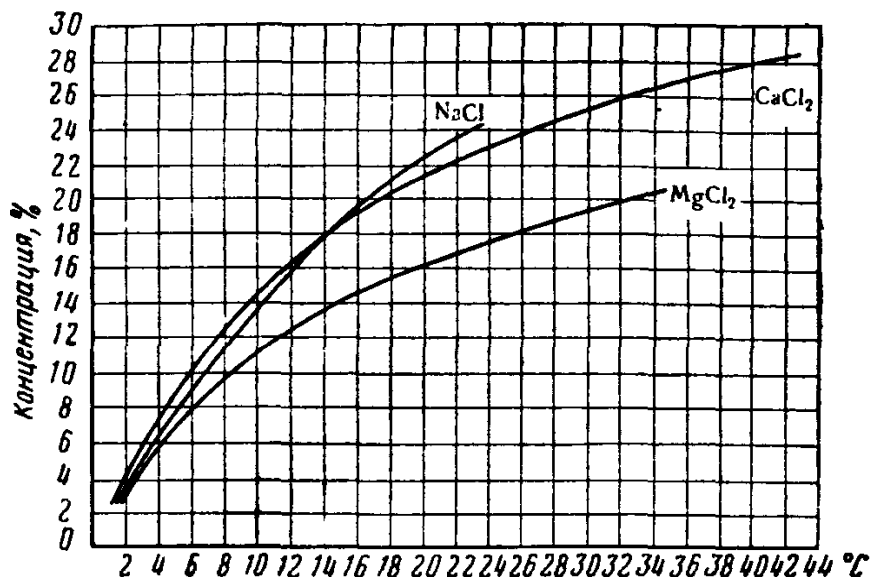
Процентное содержание равно навеске, помноженной на 20.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

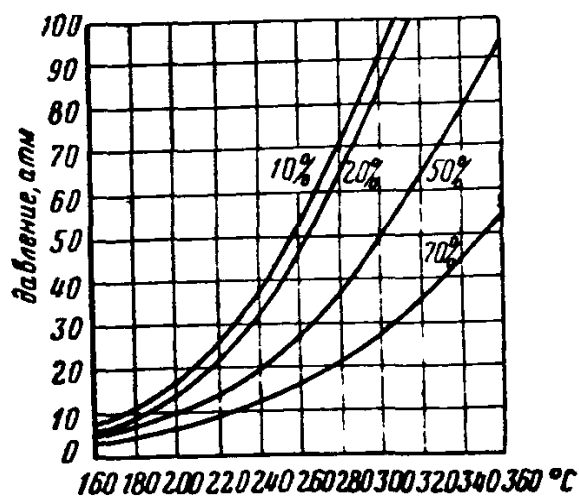


Номограмма температур кипения жидкостей при атмосферном давлении
и в вакууме

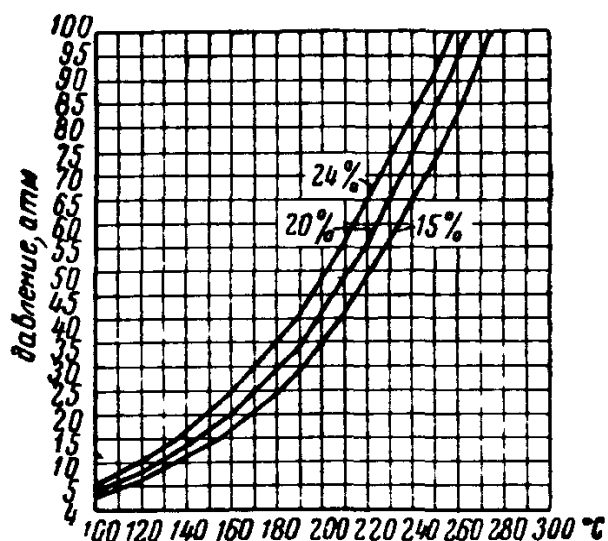
Кривые температур
замерзания водных
растворов солей



Кривые температур кипения
водных растворов солей и
щелочей



Кривые зависимости давления паров
водных растворов едкого натра от
температуры



Кривые зависимости давления водных
растворов аммиака от температуры

ПЛОТНОСТЬ И КОНЦЕНТРАЦИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Серная кислота

Плотность при 15°	% H ₂ SO ₄	1 л содер- жит г H ₂ SO ₄	Плотность при 15°	% H ₂ SO ₄	1 л содер- жит г H ₂ SO ₄
1	2	3	4	5	6
1,000	0,09	0,9	1,220	29,84	364,1
1,005	0,95	9,5	1,225	30,48	373,3
1,010	1,57	15,9	1,230	31,11	382,6
1,015	2,30	23,3	1,235	31,70	391,5
1,020	3,03	30,9	1,240	32,28	400,3
1,025	3,76	38,5	1,245	32,86	409,0
1,030	4,49	46,2	1,250	33,43	417,9
1,035	5,23	54,0	1,255	34,00	426,7
1,040	5,96	62,0	1,260	34,57	435,6
1,045	6,67	69,7	1,265	35,14	444,5
1,050	7,37	77,4	1,270	35,71	453,5
1,055	8,07	85,2	1,275	36,29	462,7
1,060	8,77	93,0	1,280	36,87	471,9
1,065	9,47	100,9	1,285	37,45	481,2
1,070	10,19	109,0	1,290	38,03	490,4
1,075	10,90	117,1	1,295	38,61	500,0
1,080	11,60	124,8	1,300	39,19	509,5
1,085	12,30	133,5	1,305	39,77	519,1
1,090	12,99	141,6	1,310	40,35	528,7
1,095	13,67	149,7	1,315	40,93	538,3
1,100	14,35	157,9	1,320	41,50	547,8
1,105	15,03	166,1	1,325	42,08	557,4
1,110	15,71	174,4	1,330	42,66	567,0
1,115	16,36	182,5	1,335	43,20	576,6
1,120	17,01	190,6	1,340	43,74	586,2
1,125	17,66	198,7	1,345	44,28	595,8
1,130	18,31	206,9	1,350	44,82	605,2
1,135	18,96	215,2	1,355	45,35	614,6
1,140	19,61	223,6	1,360	45,88	624,0
1,145	20,26	232,0	1,365	46,41	633,5
1,150	20,91	240,4	1,370	46,94	643,1
1,155	21,55	248,9	1,375	47,47	652,7
1,160	22,19	257,4	1,380	48,00	662,4
1,165	22,83	266,0	1,385	48,53	672,1
1,170	23,47	274,6	1,390	49,06	681,9
1,175	24,12	283,4	1,395	49,59	691,8
1,180	24,76	292,2	1,400	50,11	701,6
1,185	25,40	301,0	1,405	50,63	711,4
1,190	26,04	309,9	1,410	51,15	721,2
1,195	26,68	318,9	1,415	51,66	731,0
1,200	27,32	327,8	1,420	52,15	740,5
1,205	27,95	336,8	1,425	52,63	750,0
1,210	28,58	345,8	1,430	53,11	759,5
1,215	29,21	354,9	1,435	53,59	769,0

Плотность при 15°	% H ₂ SO ₄	1 л содер- жит г H ₂ SO ₄	Плотность при 15°	% H ₂ SO ₄	1 л содер- жит г H ₂ SO ₄
1	2	3	4	5	6
1,440	54,07	778,6	1,680	75,50	1268
1,445	54,55	788,2	1,685	75,94	1278
1,450	55,03	797,9	1,690	76,38	1289
1,455	55,50	807,5	1,695	76,76	1301
1,460	55,97	817,2	1,700	77,17	1312
1,465	56,43	826,7	1,705	77,60	1323
1,470	56,90	836,4	1,710	78,04	1334
1,475	57,37	846,2	1,715	78,48	1346
1,480	57,83	855,9	1,720	78,92	1357
1,485	58,28	865,5	1,725	79,36	1369
1,490	58,74	875,2	1,730	79,80	1381
1,495	59,22	885,3	1,735	80,24	1392
1,500	59,70	895,5	1,740	80,68	1404
1,505	60,18	905,7	1,745	81,12	1416
1,510	60,65	915,8	1,750	81,56	1427
1,515	61,12	926,0	1,755	82,00	1439
1,520	61,59	936,2	1,760	82,44	1451
1,525	62,06	946,4	1,765	83,01	1465
1,530	62,53	956,7	1,770	83,51	1478
1,535	63,00	967,1	1,775	84,02	1491
1,540	63,43	976,8	1,780	84,50	1505
1,545	63,85	986,5	1,785	85,10	1519
1,550	64,26	996,0	1,790	85,70	1534
1,555	64,67	1006	1,795	86,30	1549
1,560	65,20	1017	1,800	86,92	1564
1,565	65,65	1027	1,805	87,60	1581
1,570	66,09	1038	1,810	88,30	1598
1,575	66,53	1048	1,815	89,16	1618
1,580	66,95	1058	1,820	90,05	1639
1,585	67,40	1068	1,821	90,20	1643
1,590	67,83	1078	1,822	90,40	1647
1,595	68,26	1089	1,823	90,60	1651
1,600	68,70	1099	1,824	90,80	1656
1,605	69,13	1110	1,825	91,00	1661
1,610	69,56	1120	1,826	91,25	1666
1,615	70,00	1131	1,827	91,50	1671
1,620	70,42	1141	1,828	91,70	1676
1,625	70,85	1151	1,829	91,90	1681
1,630	71,27	1162	1,830	92,10	1686
1,635	71,70	1172	1,831	92,43	1692
1,640	72,12	1182	1,832	92,70	1698
1,645	72,55	1193	1,833	92,97	1704
1,650	72,96	1204	1,834	93,25	1710
1,655	73,40	1215	1,835	93,56	1716
1,660	73,81	1225	1,836	93,80	1722
1,665	74,24	1236	1,837	94,25	1730
1,670	74,66	1246	1,838	94,60	1739
1,675	75,08	1257	1,839	95,00	1748

Плотность при 15°	% H ₂ SO ₄	1 л содер- жит г H ₂ SO ₄	Плотность при 15°	% H ₂ SO ₄	1 л содер- жит г H ₂ SO ₄
1	2	3	4	5	6
1,8400	95,60	1759	1,8400	98,72	1816
1,8405	95,95	1765	1,8395	98,77	1817
1,8410	96,38	1774	1,8390	99,12	1823
1,8415	97,35	1792	1,8385	99,31	1826
1,8410	98,20	1808	1,8370	100,00	1847
1,8405	98,52	1814			

Соляная кислота

Плотность при 20°	% HCl	1 л содер- жит г HCl	Плотность при 20°	% HCl	1 л содер- жит г HCl	Плотность при 20°	% HCl	1 л содер- жит г HCl
1,000	0,36	3,6	1,070	14,5	155,0	1,140	28,2	321,3
1,005	1,36	13,67	1,075	15,5	166,4	1,145	29,2	334,0
1,010	2,36	23,84	1,080	16,5	177,9	1,150	30,1	346,6
1,015	3,37	34,21	1,085	17,5	189,3	1,155	31,1	359,7
1,020	4,39	44,78	1,090	18,4	200,9	1,160	32,1	372,8
1,025	5,41	55,45	1,095	19,4	212,5	1,165	33,2	386,3
1,030	6,43	66,23	1,100	20,4	224,3	1,170	34,2	399,9
1,035	7,46	77,21	1,105	21,4	236,0	1,175	35,2	413,6
1,040	8,49	88,30	1,110	22,3	247,9	1,180	36,2	427,5
1,045	9,51	99,38	1,115	23,3	259,7	1,185	37,3	441,7
1,050	10,5	110,5	1,120	24,3	271,6	1,190	38,3	456,0
1,055	11,5	121,5	1,125	25,2	283,7	1,195	39,37	470,5
1,060	12,5	132,6	1,130	26,2	296,1	1,198	40,0	479,2
1,065	13,5	143,8	1,135	27,2	308,5			

Азотная кислота

Плотность при 20°	% HNO ₃	1 л содер- жит г HNO ₃	Плотность при 20°	% HNO ₃	1 л содер- жит г HNO ₃	Плотность при 20°	% HNO ₃	1 л содер- жит г HNO ₃
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1,000	0,33	3,3	1,175	29,3	343,7	1,350	57,0	768,8
1,005	1,26	12,6	1,180	30,0	354,0	1,355	57,9	784,1
1,010	2,16	21,9	1,185	30,7	364,3	1,360	58,8	799,4
1,015	3,07	31,2	1,190	31,5	374,5	1,365	59,7	814,8
1,020	3,98	40,6	1,195	32,2	384,9	1,370	60,7	831,2
1,025	4,88	50,1	1,200	32,9	395,4	1,375	61,7	848,2
1,030	5,78	59,6	1,205	33,7	405,8	1,380	62,7	865,3
1,035	6,66	68,9	1,210	34,4	416,4	1,385	63,7	882,5
1,040	7,53	78,3	1,215	35,2	427,2	1,390	64,7	899,9
1,045	8,40	87,8	1,220	35,9	438,4	1,395	65,8	918,5
1,050	9,26	97,2	1,225	36,7	449,6	1,400	67,0	937,6
1,055	10,1	106,8	1,230	37,5	461,0	1,405	68,1	956,8
1,060	11,0	116,3	1,235	38,3	472,4	1,410	69,2	976,1
1,065	11,8	125,8	1,240	39,0	482,9	1,415	70,4	996,0
1,070	12,7	135,4	1,245	39,8	495,5	1,420	71,6	1017,2
1,075	13,5	144,9	1,250	40,6	507,3	1,425	72,9	1038,3
1,080	14,3	154,6	1,255	41,4	519,1	1,430	74,1	1059,5
1,085	15,1	164,2	1,260	42,1	531,0	1,435	75,4	1081,3
1,090	16,0	173,9	1,265	42,9	542,9	1,440	76,7	1104,6
1,095	16,8	183,5	1,270	43,7	554,9	1,445	78,1	1128,1
1,100	17,6	193,4	1,275	44,5	567,1	1,450	79,4	1151,7
1,105	18,4	203,2	1,280	45,3	579,5	1,455	80,9	1176,8
1,110	19,2	213,0	1,285	46,1	591,9	1,460	82,4	1202,9
1,115	20,0	223,0	1,290	46,9	604,4	1,465	83,9	1229,3
1,120	20,8	232,9	1,295	47,6	616,8	1,470	85,5	1256,9
1,125	21,6	242,9	1,300	48,4	629,5	1,475	87,3	1287,5
1,130	22,4	252,9	1,305	49,2	642,2	1,480	89,1	1318,2
1,135	23,2	262,9	1,310	50,0	655,0	1,485	91,1	1353,3
1,140	23,9	272,9	1,315	50,9	668,7	1,490	93,5	1393,0
1,145	24,7	282,9	1,320	51,7	682,6	1,495	95,5	1427,1
1,150	25,5	293,0	1,325	52,6	696,4	1,500	96,7	1451,0
1,155	26,2	303,1	1,330	53,4	710,4	1,505	98,0	1474,8
1,160	27,0	313,2	1,335	54,3	724,5	1,510	99,3	1498,8
1,165	27,8	323,4	1,340	55,1	738,7	1,513	100,0	1513,0
1,170	28,5	333,6	1,345	56,0	753,7			

Уксусная кислота

Плотность при 20°	Содержание CH ₃ COOH		Плотность при 20°	Содержание CH ₃ COOH		Плотность при 20°	Содержание CH ₃ COOH	
	в %	в г/л		в %	в г/л		в %	в г/л
0,9996	1	9,996	1,0449	36	376,2	1,0687	71	758,8
1,0012	2	20,02	1,0459	37	387,0	1,0690	72	769,7
1,0025	3	30,08	1,0469	38	397,8	1,0693	73	780,6
1,0040	4	40,16	1,0479	39	408,7	1,0694	74	791,4
1,0055	5	50,28	1,0488	40	419,5	1,0696	75	802,2
1,0069	6	60,41	1,0498	41	430,4	1,0698	76	813,0
1,0083	7	70,58	1,0507	42	441,3	1,0699	77	823,8
1,0097	8	80,78	1,0516	43	452,2	1,0700	78	834,5
1,0111	9	91,00	1,0525	44	463,1	1,0700	79	845,3
1,0125	10	101,3	1,0534	45	474,0	1,0700	80	856,0
1,0139	11	111,5	1,0542	46	484,9	1,0699	81	866,6
1,0154	12	121,8	1,0551	47	495,9	1,0698	82	877,2
1,0168	13	132,2	1,0559	48	506,8	1,0696	83	887,8
1,0182	14	142,5	1,0567	49	517,8	1,0693	84	898,2
1,0195	15	152,9	1,0575	50	528,8	1,0689	85	908,6
1,0209	16	163,3	1,0582	51	539,7	1,0685	86	918,9
1,0223	17	173,8	1,0590	52	550,7	1,0680	87	929,2
1,0236	18	184,2	1,0597	53	561,6	1,0675	88	939,4
1,0250	19	194,8	1,0604	54	572,6	1,0668	89	949,5
1,0263	20	205,3	1,0611	55	583,6	1,0661	90	959,5
1,0276	21	215,8	1,0618	56	594,6	1,0652	91	969,3
1,0288	22	226,3	1,0624	57	605,6	1,0643	92	979,2
1,0301	23	236,9	1,0631	58	616,6	1,0632	93	988,8
1,0313	24	247,5	1,0637	59	627,6	1,0619	94	998,2
1,0326	25	258,2	1,0642	60	638,5	1,0605	95	1007
1,0338	26	268,8	1,0648	61	649,5	1,0588	96	1016
1,0349	27	279,4	1,0653	62	660,5	1,0570	97	1025
1,0361	28	290,1	1,0658	63	671,5	1,0549	98	1034
1,0372	29	300,8	1,0662	64	682,4	1,0524	99	1042
1,0384	30	311,5	1,0666	65	693,3	1,0498	100	1050
1,0395	31	322,2	1,0671	66	704,3			
1,0406	32	333,0	1,0675	67	715,2			
1,0417	33	343,8	1,0678	68	726,1			
1,0428	34	354,6	1,0682	69	737,1			
1,0438	35	365,3	1,0685	70	748,0			

Примечание. Максимум плотности уксусной кислоты соответствует концентрации 78%, поэтому значениям плотности уксусной кислоты выше 1,0498 г/см³ отвечают две различные концентрации кислоты. В связи с этим при определении концентрации уксусной кислоты по ее плотности необходимо знать — выше или ниже концентрация кислоты 78%. Это устанавливается добавлением к уксусной кислоте небольшого количества воды: если плотность возрастает — кислота крепче 78%-ной, если уменьшается — слабее 78%-ной.

Едкий натр

Плот- ность при 20°	Содержание NaOH		Плот- ность при 20°	Содержание NaOH		Плот- ность при 20°	Содержание NaOH	
	в %	в г/л		в %	в г/л		в %	в г/л
1,000	0,16	1,6	1,180	16,4	194,0	1,360	33,1	449,6
1,005	0,60	6,1	1,185	16,9	200,2	1,365	33,5	458,0
1,010	1,05	10,6	1,190	17,4	206,4	1,370	34,0	466,0
1,015	1,49	15,1	1,195	17,8	212,7	1,375	34,5	474,4
1,020	1,94	19,8	1,200	18,3	219,0	1,380	35,0	483,2
1,025	2,39	24,4	1,205	18,7	225,4	1,385	35,5	491,6
1,030	2,84	29,2	1,210	19,2	231,8	1,390	36,0	500,4
1,035	3,30	34,0	1,215	19,6	238,3	1,395	36,5	509,2
1,040	3,75	38,8	1,220	20,1	244,9	1,400	37,0	518,0
1,045	4,20	43,9	1,225	20,5	251,4	1,405	37,5	526,8
1,050	4,67	48,9	1,230	21,0	258,0	1,410	38,0	535,6
1,055	5,11	53,9	1,235	21,4	264,8	1,415	38,5	544,4
1,060	5,55	59,0	1,240	21,9	271,5	1,420	39,0	553,6
1,065	6,01	64,1	1,245	22,4	278,3	1,425	39,5	562,8
1,070	6,48	69,2	1,250	22,8	285,2	1,430	40,0	572,0
1,075	6,92	74,5	1,255	23,3	292,1	1,435	40,5	581,2
1,080	7,38	79,7	1,260	23,7	299,0	1,440	41,0	590,8
1,085	7,82	84,9	1,265	24,2	306,0	1,445	41,6	600,4
1,090	8,28	90,3	1,270	24,7	313,0	1,450	42,1	610,0
1,095	8,74	95,6	1,275	25,1	320,0	1,455	42,6	619,6
1,100	9,19	101,1	1,280	25,6	327,1	1,460	43,1	629,6
1,105	9,65	106,6	1,285	26,0	334,3	1,465	43,6	639,2
1,110	10,1	112,1	1,290	26,5	341,6	1,470	44,2	649,2
1,115	10,6	117,7	1,295	26,9	348,9	1,475	44,7	659,2
1,120	11,0	123,3	1,300	27,4	356,2	1,480	45,2	669,2
1,125	11,5	129,0	1,305	27,9	363,7	1,485	45,8	679,2
1,130	11,9	134,7	1,310	28,3	371,1	1,490	46,3	689,2
1,135	12,4	140,4	1,315	28,8	378,6	1,495	46,8	699,2
1,140	12,8	146,2	1,320	29,3	386,2	1,500	47,3	710,0
1,145	13,3	152,0	1,325	29,7	393,9	1,505	47,9	720,0
1,150	13,7	157,9	1,330	30,2	401,6	1,510	48,4	730,4
1,155	14,2	163,8	1,335	30,7	409,2	1,515	48,9	740,8
1,160	14,6	169,8	1,340	31,1	417,2	1,520	49,4	751,2
1,165	15,1	175,8	1,345	31,6	425,2	1,525	50,0	762,0
1,170	15,5	181,8	1,350	32,1	433,2	1,530	50,5	772,4
1,175	16,0	187,9	1,355	32,6	441,2			

Едкое кали

Плот- ность при 20°	Содержание КОН		Плот- ность при 20°	Содержание КОН		Плот- ность при 20°	Содержание КОН	
	в %	в г/л		в %	в г/л		в %	в г/л
1,000	0,20	2,0	1,180	19,4	228,3	1,360	36,7	499,6
1,005	0,74	7,5	1,185	19,9	235,3	1,365	37,2	507,6
1,010	1,30	13,1	1,190	20,4	242,4	1,370	37,7	515,8
1,015	1,84	18,7	1,195	20,9	249,5	1,375	38,2	524,0
1,020	2,38	24,3	1,200	21,4	256,6	1,380	38,6	532,1
1,025	2,93	30,0	1,205	21,9	263,7	1,385	39,0	540,3
1,030	3,47	35,8	1,210	22,4	270,8	1,390	39,5	548,5
1,035	4,03	41,7	1,215	22,9	278,0	1,395	39,9	556,9
1,040	4,58	47,6	1,220	23,4	285,2	1,400	40,4	565,2
1,045	5,12	53,5	1,225	23,9	292,4	1,405	40,8	573,5
1,050	5,66	59,4	1,230	24,4	299,8	1,410	41,3	581,8
1,055	6,20	65,4	1,235	24,9	307,0	1,415	41,7	590,2
1,060	6,74	71,4	1,240	25,4	314,5	1,420	42,2	598,6
1,065	7,28	77,5	1,245	25,9	321,8	1,425	42,6	607,1
1,070	7,82	83,7	1,250	26,3	329,3	1,430	43,0	615,5
1,075	8,36	89,9	1,255	26,8	336,7	1,435	43,5	623,9
1,080	8,89	96,0	1,260	27,3	344,2	1,440	43,9	632,5
1,085	9,43	102,3	1,265	27,8	351,7	1,445	44,4	641,0
1,090	9,96	108,6	1,270	28,3	359,3	1,450	44,8	649,5
1,095	10,5	114,9	1,275	28,8	366,8	1,455	45,2	658,1
1,100	11,0	121,3	1,280	29,3	374,4	1,460	45,7	666,6
1,105	11,6	127,7	1,285	29,7	382,0	1,465	46,1	675,3
1,110	12,1	134,1	1,290	30,2	389,7	1,470	46,5	684,0
1,115	12,6	140,6	1,295	30,7	397,3	1,475	47,0	692,7
1,120	13,1	147,2	1,300	31,2	405,0	1,480	47,4	701,4
1,125	13,7	153,7	1,305	31,6	412,6	1,485	47,8	710,1
1,130	14,2	160,4	1,310	32,1	420,4	1,490	48,3	718,9
1,135	14,7	166,9	1,315	32,6	428,2	1,495	48,7	727,7
1,140	15,2	173,5	1,320	33,0	436,0	1,500	49,1	736,5
1,145	15,7	180,2	1,325	33,5	443,9	1,505	49,5	745,4
1,150	16,3	187,5	1,330	34,0	451,8	1,510	50,0	754,3
1,155	16,8	193,8	1,335	34,4	459,6	1,515	50,4	763,3
1,160	17,3	200,6	1,340	34,9	467,7	1,520	50,8	772,2
1,165	17,8	207,5	1,345	35,4	475,6	1,525	51,2	781,1
1,170	18,3	214,3	1,350	35,8	483,6	1,530	51,6	790,1
1,175	18,8	221,4	1,355	36,3	491,6			

Аммиак

Плот- ность при 20°	Содержание NH ₃		Плот- ность при 20°	Содержание NH ₃		Плот- ность при 20°	Содержание NH ₃	
	в %	в г/л		в %	в г/л		в %	в г/л
0,998	0,047	0,463	0,958	9,87	94,55	0,918	21,5	197,4
0,996	0,512	5,10	0,956	10,4	99,42	0,916	22,1	202,6
0,994	0,98	9,70	0,954	11,0	104,5	0,914	22,8	207,9
0,992	1,43	14,19	0,952	11,5	109,4	0,912	23,4	213,3
0,990	1,89	18,71	0,950	12,0	114,3	0,910	24,0	218,7
0,988	2,35	23,21	0,948	12,6	119,3	0,908	24,7	224,1
0,986	2,82	27,81	0,946	13,1	124,3	0,906	25,3	229,5
0,984	3,30	32,47	0,944	13,7	129,4	0,904	26,0	235,0
0,982	3,78	37,11	0,942	14,3	134,6	0,902	26,7	240,6
0,980	4,27	42,85	0,940	14,9	139,9	0,900	27,3	246,0
0,978	4,76	46,55	0,938	15,5	145,1	0,898	28,0	251,4
0,976	5,25	51,24	0,936	16,1	150,3	0,896	28,7	256,9
0,974	5,75	56,01	0,934	16,7	155,5	0,894	29,3	262,2
0,972	6,25	61,75	0,932	17,2	160,7	0,892	30,0	267,6
0,970	6,75	65,48	0,930	17,9	166,0	0,890	30,7	273,1
0,968	7,26	70,28	0,928	18,5	171,2	0,888	31,4	278,6
0,966	7,77	75,05	0,926	19,1	176,5	0,886	32,1	284,3
0,964	8,29	79,91	0,924	19,7	181,7	0,884	32,8	290,3
0,962	8,82	84,85	0,922	20,3	186,9	0,882	33,6	296,3
0,960	9,34	89,66	0,920	20,9	192,1	0,880	34,4	302,3

Сода

Плот- ность при 20°	Содержание Na ₂ CO ₃		Плот- ность при 20°	Содержание Na ₂ CO ₃		Плот- ность при 20°	Содержание Na ₂ CO ₃	
	в %	в г/л		в %	в г/л		в %	в г/л
1,000	0,19	1,9	1,065	6,43	68,5	1,130	12,52	141,6
1,005	0,67	6,73	1,070	6,90	73,8	1,135	13,00	147,7
1,010	1,14	11,5	1,075	7,38	79,4	1,140	13,45	153,2
1,015	1,62	16,42	1,080	7,85	84,7	1,145	13,90	159,2
1,020	2,10	21,40	1,085	8,33	90,5	1,150	14,35	165,0
1,025	2,57	26,35	1,090	8,80	96,0	1,155	14,75	170,3
1,030	3,05	31,40	1,095	9,27	101,5	1,160	15,20	176,2
1,035	3,54	36,62	1,100	9,75	107,1	1,165	15,60	181,8
1,040	4,03	41,90	1,105	10,22	113,0	1,170	16,03	187,5
1,045	4,50	47,05	1,110	10,68	118,5	1,175	16,45	193,4
1,050	4,98	52,3	1,115	11,14	124,3	1,180	16,87	199,0
1,055	5,47	57,7	1,120	11,60	130,0	1,185	17,30	205,0
1,060	5,95	63,1	1,125	12,05	135,7	1,190	17,70	210,5

Бисульфит натрия

Плотность при 20°	Содержание NaHSO_3		Содержание SO_2	
	в %	в г/л	в %	в г/л
1,0000	0,00	0,00	0,00	0,000
1,0069	1,02	10,27	0,63	6,323
1,0140	2,04	20,69	1,26	12,78
1,0211	3,06	31,25	1,88	19,20
1,0284	4,08	41,96	2,51	25,81
1,0357	5,11	52,92	3,15	32,62
1,0432	6,15	64,16	3,79	39,54
1,0507	7,19	75,55	4,43	46,55
1,0584	8,24	87,21	5,07	53,66
1,0662	9,30	99,16	5,72	60,99
1,0741	10,36	111,3	6,38	68,53
1,0821	11,42	123,6	7,03	76,07
1,0902	12,48	136,1	7,68	83,73
1,0985	13,56	149,0	8,35	91,72
1,1069	14,65	162,2	9,02	99,84
1,1154	15,75	175,7	9,70	108,2
1,1240	16,85	189,4	10,37	116,6
1,1328	17,96	203,5	11,06	125,3
1,1417	19,08	217,8	11,75	134,1
1,1508	20,20	232,5	12,43	143,0
1,1600	21,32	247,3	13,12	152,2
1,1694	22,44	262,4	13,81	161,5
1,1789	23,57	277,9	14,51	171,1
1,1885	24,71	293,7	15,21	180,8
1,1983	25,85	309,8	15,91	190,6
1,2083	26,99	326,1	16,61	200,7
1,2185	28,13	342,8	17,32	211,0
1,2288	29,27	359,7	18,02	221,4
1,2393	30,43	377,1	18,73	232,1
1,2500	31,57	394,6	19,43	242,9
1,2609	32,71	412,4	20,14	253,9
1,2719	33,86	430,7	20,84	265,1
1,2832	35,01	449,2	21,55	276,5
1,2946	36,25	469,3	22,31	288,8
1,3063	37,51	490,0	23,09	301,6
1,3182	38,78	511,2	23,87	314,7
1,3303	40,06	532,9	24,66	328,1
1,3426	41,30	554,5	25,42	341,3
1,3551	42,52	576,2	26,17	354,6
1,3680	43,72	598,1	28,91	368,1

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Растворимость неорганических веществ в воде (г в 100 г раствора)

	20°	30°	40°	50°	70°	100°
BaCl ₂	35,7	38,2	40,7	43,6	49,4	58,8
Ba(OH) ₂	3,9	5,6	8,2	13,1	—	—
Br ₂	3,2	3,1	—	—	—	—
CaCl ₂ крист.	74,5	102	—	—	141,7	159
Ca(OH) ₂ · 10 ⁻¹	1,65	1,53	1,41	1,28	1,06	0,85
CaSO ₄ · 10 ⁻¹	—	2,09	—	2,10	1,97	1,62
Cl ₂ при 760 мм рт. ст.	0,72	0,56	0,45	0,39	0,27	0
CO ₂ при 760 мм рт. ст.	0,17	0,13	0,10	0,08	—	—
CrO ₃	—	—	63,5	64,5	—	67,5
CuCl ₂	43,5	44,5	45,6	46,7	—	51,9
CuSO ₄ крист.	20,7	25,0	28,5	33,3	—	75,4
FeCl ₂	—	42,2	43,6	45,2	—	51,4
FeSO ₄	26,5	32,9	40,2	48,6	50,9	—
H ₃ BO ₃	4,8	6,3	8,0	10,4	15,7	28,7
HBr при 760 мм рт. ст.	198	—	—	171,5	—	130
HCl при 760 мм рт. ст.	—	67,3	62,3	59,6	—	—
HgCl · 10 ⁻⁴	2	4	—	—	—	—
HgCl ₂	6,1	7,7	9,3	—	—	38
KBr	65,2	70,6	75,5	80,2	90,0	104
KCl	34,0	37,0	40,0	42,6	48,3	56,7
K ₂ CO ₃ крист.	52,5	53,2	53,9	54,8	57,1	60,9
K ₂ Cr ₂ O ₇ крист.	13,1	—	29,2	—	—	102
KJ	144	152	160	168	184	208
KMnO ₄	6,4	9,0	12,6	16,9	—	—
KNO ₃	31,6	45,8	63,9	85,5	138	246
KOH	53	56	—	58,5	—	65
MgCl ₂ крист.	54,5	—	57,5	—	—	73
MgSO ₄ крист.	26	30	31	33,5	37,3	42,5
MnSO ₄	64	66,5	68,8	72,6	—	—
NH ₄ Cl	37,2	41,4	45,8	50,4	60,2	77,3
NaBr	47,5	49,4	51,4	53,7	—	54,8
Na ₂ B ₄ O ₇ крист.	2,7	3,9	—	10,5	24,4	52,5
NaC ₂ H ₃ O ₂ безводн.	123,5	126	129,5	134	146	170
NaCl	36	36,3	36,6	37,0	37,8	39,8
NaClO ₃	101	113	126	140	172	230
Na ₂ CO ₃	21,5	38,8	48,5	—	—	45,5
Na ₂ Cr ₂ O ₇ крист.	64	—	—	71	76	81
NaHCO ₃	9,6	11,1	12,7	14,5	—	—
NaNO ₂	45,8	47,8	49	51	—	62
NaNO ₃	88	96	104	114	—	180
NaOH	52	—	56,4	—	—	77
Na ₂ S крист.	15,8	18,4	22,2	26,5	30,2	40
Na ₂ SO ₃ крист.	26,9	36	—	—	—	—
Na ₂ SO ₄ крист.	19,4	40,8	40,8	46,7	—	42,5
SO ₂ при 760 мм рт. ст.	11,3	7,8	5,4	4,5	—	—
SnCl ₂ при 15°	269,8	—	—	—	—	—
ZnSO ₄ крист.	54,4	—	41,2	43,5	—	44,7

ПРИЛОЖЕНИЕ 5

Маркировка баллонов для сжатых и сжиженных газов

Газ	Окраска баллона	Цвет надписи	Цвет полосы	Рабочее давление баллона (атм)
Азот	черная	желтый	коричневая	150
Аммиак	желтая	черный	—	30
Водород	темно-зеленая	красный	—	150
Воздух	черная	белый	—	150
Горючие газы	красная	белый	—	до 150
Кислород	голубая	черный	—	150
Сернистый газ	черная	белый (сернистый ангидрид)	желтый	6
Углекислый газ	черная	желтый (углекислота)	—	125
Фосген	защитная	—	красный	30
Хлор	защитная	—	зеленый	

ПРИЛОЖЕНИЕ 6

Предельно допустимые концентрации ядовитых газов и паров в воздухе

Газ, пары	Концентрация, мг/л	Газ, пары	Концентрация, мг/л
Аммиак	0,02	Серный ангидрид	0,003
Ароматические амины (анилин, толуидины, ксилидины)	0,005	Сероводород	0,01
Ацетон	0,2	Сероуглерод	0,01
Ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилолы)	0,1	Сольвент-нафта	0,1
Дихлорэтан	0,05	Углеводороды (петролейный эфир, бензин, лигроин и другие углеводороды)	0,3
Нитросоединения (моно-, ди- и тринитропроизводные ароматических углеводородов и хлорзамещенных)	0,001	Фенолы (фенол, крезолы)	0,0005
Окислы азота (в пересчете на N ₂ O ₅)	0,005	Формалин	0,005
Окись этилена	0,001	Фосген	0,0005
Ртуть	0,00001	Фтористый водород	0,001
Сернистый газ	0,02	Хлорзамещенные углеводороды (ди-, три- и тетрахлорэтан, четыреххлористый углерод, хлорбензол и др.)	0,05
		Эфир	0,2

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Автоклав 64, 68
Азиновые красители 223, 226
Азокрасители 149, 311
Азосоставляющая 151
Азотол Ж см. Толидид ацетоуксусной кислоты
Азотол А 102, 303
Азотол АНФ 103, 303
Азотол ДМА 103, 303
Азотол ОА 104, 303
Азотол ОТ 104, 303
Азотол ПА 104, 303
Азотол ПТ 104, 303
Азотол ХА 104, 303
Азуриновая кислота см. 1-Нафтол-5-сульфокислота
Активный золотисто-желтый КХ 171
Активный ярко-красный 8Х 173
Алая кислота см. 5,5'-Диоксидинафтил-(2,2')-карбамид-7,7'-дисульфокислота (двунатриевая соль)
Ализарин астроль Б 245
Алкилирование 90, 93
— аминов 91
— окси- и сульфгидрильной групп 92
Алюминий хлористый 115, 116, 119, 120, 121, 122, 123, 147, 256, 258, 266, 271, 288
Амид натрия 253
Аминирование оксисоединений 84
Аминоазобензол 174
Аминоазотолуол 175, 226
1-Амино-4-(*n*-алкилфениламино)-антрахинон-2-сульфокислота 241
1-Амино-2-алкокси-4-мезидиноантрахинон 248
 α -Аминоантрахинон 73, 133, 261
 β -Аминоантрахинон 77, 262, 265
n-Аминоацетанилид 193, 203
n-Аминобензойная кислота 51, 194

1-Амино-4-бензолсульфамидоантрахинон-2-сульфокислота 242
1-Амино-4-бензолсульфамидо-2-метоксиантрахинон 242
m-Аминобензолсульфанилид 104
1-Амино-4-бромантрахинон-2-сульфокислота 41, 133, 238, 241, 242, 247
n-Аминобутирофенон 148
1-Амино-2,4-дибромантрахинон 238, 244
4-Аминодифениламин-2-сульфокислота 73, 78, 230
n-Амино-*N*-диэтиланилин 60
Аминокислоты 43
1-Амино-4-мезидиноантрахинон-2-сульфокислота 246, 247
2-Амино-6-метоксибензотиазол 170
1,5-Аминонафтол 127
1,8-Аминонафтол-3,6-дисульфокислота 136, 160, 168, 169, 173, 176, 189, 196, 202
1,8-Аминонафтол-2,4-дисульфокислота 189, 190
1-Амино-2-нафтол-4-сульфокислота 53, 169
2,8-Аминонафтол-6-сульфокислота 62, 88, 135, 185, 186, 187
2,5-Аминонафтол-7-сульфокислота 101, 131, 188, 200, 207
2-Амино-4-нитрофенол 59
3-Амино-4-оксибензанилид 201
5-Амино-2-оксибензойная кислота 177
Аминооксисоединения 296
Аминосалипиловая кислота 177
Аминосоединения 41, 42, 46
Аминосульфокислоты 43
1-Амино-2-(4'-*трет*-бутилфенол)-4-(2'',4'',6''-триметилфеламино)-антрахинон 247
o-Аминофенол 58
n-Аминофенол 57, 78, 157, 236

2-Амино-4-хлоранизол 50
 2-Амино-3-хлорантрахинон 40, 123
 1-Амино-2-хлорантрахинон 124
 3-Амино-4-хлорбензоил-2'-бензой-
 ная кислота 51, 123
 Амино-Ц-кислота см. 2-Нафтиламин-
 -4,8-дисульфокислота
 Аммонолиз 73, 77
 Анализ
 — красителей 311
 — неорганических веществ 286
 — нитро- и нитрозосоединений 293
 — первичных аминов 290
 — потенциометрический 284
 — промежуточных продуктов 290
 — спектрофотометрический 280
 — технический 275
 — физико-химический 275
 — хромографический 275
 о-Анизидин 42, 49
 п-Анизидин 286
 Аниlid ацетоуксусной кислоты 100,
 162, 163, 303
 Аниlid-2,3-оксинафтойной кислоты
 102, 303
 Анилин — 18, 42, 47, 87, 88, 90, 93,
 94, 99, 100, 102, 117, 143, 144,
 158, 160, 162, 173, 176, 192,
 193, 194, 239
 — гомологи 148, 239
 6-Анилино-2,4-ди-(2'-амино-5-
 нафтол-7'-сульфокислота)-1,3,5-
 триазин 200
 Антрахиловая кислота 141
 Антрахинон 15, 28, 70, 109, 120,
 125, 238, 310
 Антрахинон-1,5-дисульфокислота
 71, 310
 Антрахиноновые красители 238
 Антрахинон-1-сульфокислота (ка-
 лиевая соль) 15, 72, 310
 Антрацен 109
 Аппарат для запекания и сушки
 в вакууме 17
 Араминирование 87
 Арилметановые красители 207
 Ароматические амины 41, 290
 Аурамин 213
 Аценафтен 105, 110
 Аценафтенхинон 105, 110, 257
 Аценафтенхинонмонооксид 105,
 110—112
 Ацетаниlid 30, 99
 п-Ацетиламинофенол 157
 Ацетил-Аш-Кислота 160
 Ацетилирование 98, 157, 160
 Ацетон 277
 Ацетоуксусный эфир 99, 100, 144,
 146

Ацет-п-толуидид 31, 100
 Ацилирование 97
 — аминов ацетоуксусным эфиром 99
 — аминов 2,3-оксинафтойной кисло-
 той 98
 — аминов фосгеном 98, 101, 197,
 198
 Аш-Кислота см. 1,8-Аминонафтол-
 3,6-дисульфокислота

Б

Баллон для хлора 33
 Белый К для хлопка 273
 Белый прочный для хлопка 272
 Бензаурин Ж 188
 Бензальдегид 105, 106, 217
 Бензальхлорид 37, 308
 Бензантроп 124, 267
 Бензидин 42, 44, 46, 54, 184, 185,
 186, 202
 Бензидин-3,3'-дикарбоновая кисло-
 та 44, 56, 190
 Бензидин-2,2'-дисульфокислота 44,
 56, 190, 191
 Бензидинсульфат 44, 184, 202
 Бензилирование 91
 Бензоилбензойная кислота 120
 Бензоил хлористый 97, 119, 261
 Бензойная кислота 148
 Бензол 7, 10, 17, 19, 35, 66, 120
 Бензолсульфамид 242
 Бензолсульфокислота 66
 Бензосульфокислый эфир Аш-Кисло-
 ты 196
 Бензолсульфохлорид 17, 196
 4,5-Бензотиоиндоксил 256
 Бисульфит аммония 84, 86
 Бисульфит натрия 58, 83, 84, 87,
 112, 257
 1,4-Бис-(п-толил)-диаминантрахи-
 нон 250
 1,5-Бис-(фениламино)-антрахинон 90
 Борная кислота 249, 250, 251, 270
 Бромаминовая кислота см. 1,4-Ами-
 нобромантрахинонсульфокислота
 1-Бром-2-амино-3-хлорантрахинон
 40, 264
 6-Бром-2,4-динитроанилин 38, 157
 5-Бромизатин 39, 259
 5-Бромизатинхлорид 259
 Броминдиг 31
 Бромирование 31, 34, 38, 134
 Бромкрезолпурпур 160, 176
 4-Бром-N-метил-1,9-аитрапиридон
 127, 244
 1-Бромнафталин 103, 277
 Бумажка № 15 см. Бромкрезолпур-
 пур

4-Бутиланили 147, 250
Бутилитрит 105, 110
Бутиловый спирт 110, 277
4-трет-Бутилфенол 247
Бутирилхлорид 147
Бюретка для анализа методом сочетания 297

В

Ванадий сериокислый 312 и далее
Водород 45, 60, 61
Восстановление 41 и далее
— азосоединений 41, 312
— водородом 45, 60
— железом 42, 61
— нитрозосоединений 42, 61
— нитросоединений 42 и далее
— сернистой кислотой 53
— сернистыми щелочами 44, 57
— цинковой пылью 44, 54
— чугуниной стружкой 42, 46 и далее
Вспомогательный баллон 92
Вспомогательное вещество ОС-20 172, 272, 273
Выделение аминов 43 и далее
— сульфокислот 8 и далее
Вымораживание 25, 36
Высаливание 8, 151
Высокомолекулярные спирты 248

Г

Галогенирование 31, 34
Гамма-Кислота см. 2,8-Аминонафтол-6-сульфокислота
Гидразингидрат 148
Гидразосоединения 42, 44, 54, 56
Гидрирование см. восстановление водородом
Гидрол Михлера см. N,N'-Тетраметил-4,4'-диаминодифенилкарбинол
Гидролиз 83, 198, 199
Гидросульфид 44, 58, 59, 60
Гидросульфит натрия 252, 256, 263, 267, 268
Гидрохинон 97
Гипохлорит натрия 39, 105, 236, 252, 258, 286
Г-Кислота см. 2-Нафтол-6,8-дисульфокислота
Глицерин 81, 125
Гомологи анилина 148, 239

Д

Д-Кислота см. 2-Нафтиламин-5-сульфокислота
Денитрация 129, 136

Диазобензол 144
Диазоксид 201
Диазосоединения 149 и далее
Диазотирование 141, 149
Диазотолуол 96, 135, 140
1-Диазо-2-хлорнитробензол 103
1,5-Диаминантрахинон 58, 260
1,8-Диаминантрахинон 260
2,5-Ди-(4'-аминодифенилами-2'-сульфокислота)-3,6-дихлорбензохинон 230, 295
4,4'-Диаминодифенилкарбинол 210
4',4''-Диаминодифенил-1,1-циклогексан 117, 183
4,4'-Диаминостильбен-2,2'-дисульфокислота 117, 272, 273
Дианзидин 44, 55, 187—189
1,5-Дибензоннафталин 119, 267
2,4-Дибром-1-аминоантрахинон 41
Дикети 97
N,N-Диметиланилин 93, 215, 220, 228
N,N-Диметил-п-феинлендиамин 228
Диметоксигидразобензол 44
2,4-Динитроанилин 38, 161
1,5-Динитроантрахинон 19, 28, 58, 90
м-Диитробензол 42, 44, 48, 59
2,4-Диитро-6-броманилин 38, 157
1,5-Диитронафталин 27, 237
1,8-Диитронафталин 27, 237
2,4-Диитро-4'-оксидфенилами 74, 78, 237
4,4'-Диитростильбен-2,2'-дисульфокислота 118
Диитротолуол 49
2,4-Динитрофенол 59, 75, 80, 234
2,4-Диитрохлорбензол 19, 25, 79, 80, 105, 234, 267, 294
1,5-Диоксиантрахинон 69
1,5-Диокси-4,8-диамино-2,6-дисульфокислота антрахинона 251
1,8-Диокси-3,6-дисульфокислота нафталина 138
5,5'-Диоксинафтил-(2,2')-карбамид-7,7-дисульфокислота 101, 192 и далее
2,2'-Ди-(5-окси-7-сульфонафтил)-мочевина 192
3,7-Диокситетрагидронафтохинолин 126, 155, 170
N,N-Ди-(β-оксиэтил)-анилин 96
N,N-Ди-(β-оксиэтил)-м-толуидин 95, 157
Дисазокрасители 174
Диспергатор НФ 243, 258
Дисперсный алый Ж 155
Дисперсный красно-коричневый 156
Дисперсный синий 155

Дисперсный фиолетовый 155
 Дисперсный ярко-розовый 242
 Дитиосалициловая кислота 142
 Дифениламин 152
 о-Дихлорбензол 36, 44, 54, 221
 п-Дихлорбензол 26, 36
 2,6-Дихлор-4-нитроанилин 156
 2,5-Дихлорнитробензол 26, 73, 75, 82
 Диэтиламин 60, 94
 N-Диэтил-м-аминофенол 221
 Диэтиловый эфир гидрохинона 29, 97
 2,5-Диэтоксинитробензол 29
 п-Додecilанилин 241

Ж

Железо хлористое 208, 214
 Желтый I для нитрона 272
 Желтый 3 для алюминия 163
 Жировой темно-красный 175

И

Изатин 39
 Известкование 8
 Изовиолантрон 268
 Изондол 269
 Изопталева кислота 108, 148, 261
 И-Кислота см. 2,5-Аминонафтол-7-сульфокислота
 Индамины 222, 227
 Индиго 254
 Индигоидные красители 254
 Индоанилины 222
 Индоксил 252
 Индоксилкарбоновая кислота 252
 Индотолуидин 235
 Идофенолы 222
 Иодкрахмальная бумажка 141, 149 и далее

К

Калий двуххромовокислый 105, 289
 Калий марганцовокислый 105, 108
 Калий хлорноватокислый 71, 310
 Каталитическое восстановление 42, 45
 Катализатор медь 42
 — никель 45
 — палладий 45
 — платина 45, 47
 — хранение 45
 Коллектор для хроматографии 276, 277
 Кислота хромотроповая см. 1,8-Дикси-3,6-дисульфокислота нафталина

Кислотные антрахиноновые красители 240
 Кислотный алый 165
 Кислотный алый 2Ж 183
 Кислотный бордо 166
 Кислотный гидролиз 83
 Кислотный голубой 169
 Кислотный желтый К 191
 Кислотный желтый метаниловый 152
 Кислотный желтый светопроочный 162
 Кислотный зеленый антрахиноновый 87, 238, 249
 Кислотный зеленый антрахиноновый Н2С 250
 Кислотный зеленый для кожи 217
 Кислотный красный 2Ж 174
 Кислотный красный 2С 167
 Кислотный однохром оливковый Ж 97, 157
 Кислотный однохром фиолетовый 2С 220
 Кислотный оранжевый 159
 Кислотный синий антрахиноновый 238, 240, 251
 Кислотный синий антрахиноновый Н 242
 Кислотный синий К 179
 Кислотный синий 2К 168
 Кислотный сине-черный 176
 Кислотный фиолетовый антрахиноновый 87, 238, 249
 Кислотный фиолетовый антрахиноновый К 246
 Кислотный фиолетовый антрахиноновый НК 248
 Кислотный хром желтый Н 153
 Кислотный хром сине-черный 169
 Кислотный хром черный 177
 Кислотный черный С 181
 Кислотный чисто-голубой антрахиноновый 87, 238, 244
 Кислотный чисто-голубой антрахиноновый 3 238, 241
 Кислотный ярко-красный 97, 160
 Кислотный ярко-красный 4С 221
 Кислотный ярко-оранжевый Ж 158
 Клеве кислота см. 1,6- и 1,7-Нафтил-аминсульфокислота
 Конденсации 115
 Котелок для восстановления 43
 — для нитрования 21
 — для сульфирования 78
 — для щелочного плавления 63
 Красители 149
 — азиновые 223, 226
 — азо-149
 — антрахиноновые 238
 — арилметановые 207

Красители дисазо- 174
 — других типов 272
 — антрахиноновые 238
 — кубовые 252
 — кубовые индигоидные 254
 — кубовые полициклокетонные 260
 — моноазо-152
 — оксазиновые 229
 — сериистые 231
 — тиазиновые 227
 — трисазо- 202
 — фталоцианиновые 269
 Красный для полиамидов 243
 Крезидин см. 1-Метил-3-амино-4-метоксибензол
n-Крезол 215
o-Крезотиновая кислота 221
m-Ксилидин 165
m-Ксилон 108
 Кубовые красители 252
 Кубовый голубой К 253, 262
 Кубовый желтый Ж 265
 Кубовый желтый ЖХ 97, 266
 Кубовый желтый 23Х 97, 148, 261
 Кубовый золотисто-желтый ЖХ 253, 266
 Кубовый красно-коричневый Ж 256
 Кубовый синий О 262
 Кубовый темно-синий О 267
 Кубовый ярко-фиолетовый К 268

Л

Лак бордо СК 165
 Лейкоиндоанилин 236
 Лейкосоединения 217, 218, 220 и далее
 Лейкохинизарин 250

М

Марганец сернокислый 105, 109
 Марганца двуокись 105, 108
 Марганцовое мыло 118
 Масляная кислота 148
 Медь сернистая 215, 234, 237, 241, 242, 264
 — хлористая 76, 148
 — хлорная 171, 247, 269, 270
 Мезидин 247
 Метаниловая кислота 50, 152, 179
 1-Метиламиноантрахинон 40
 N-Метил-1-амино-4-бромантрахинон 40, 238, 247
 1-Метил-3-амино-4-метоксибензол 92, 139, 197
 1-Метиламино-4-(*n*-толил)-аминоантрахинон 245
 β-Метилантрахинон 28, 122

Метиленовый голубой Ц 224, 227, 229
 Метилирование 91, 140
 Метиленовый зеленый 228
 4-Метил-2-нитроанилин 31, 162
 Метиловый спирт 93 и далее, 277
 Метиловый эфир нитрокрезол 140
 Метил хлористый 92, 93, 140
 N,N-Метилэтиланилин 94
 Метоксилирование 75, 140, 243
 Миристиновая кислота 148
 Моноазокрасители 152
 Монохлоруксусная кислота 91, 142
 Моноэтаноламин 273
 Мочевина 174, 269, 270
 Муравьиная кислота 97, 277

Н

Натрий двухромовокислый 105, 109
 — хромовокислый 105
 Нафталин 7, 12, 19, 26, 27, 112 и далее
 1,5-Нафталиндисульфокислота (двунатриевая соль) 12, 69
 α-Нафталинсульфокислота 129
 β-Нафталинсульфокислота 62, 67
 β-Соль 68
 Нафталин-1,3,6-трисульфокислота 136
 α-Нафтиламин 17, 61, 83, 84, 85, 95, 126, 165, 166, 178, 179, 181, 206
 1-Нафтиламин-3,6-дисульфокислота 130
 2-Нафтиламин-4,8-дисульфокислота 171, 198, 206
 2-Нафтиламин-1-сульфокислота 16, 84, 86, 132
 1-Нафтиламин-5-сульфокислота 129, 181, 195
 1,6-и 1,7-Нафтиламинсульфокислоты 204, 207, 236
 1,8-Нафтиламинсульфокислота 88, 89, 129, 293
 2-Нафтиламин-5-сульфокислота 15
 1-Нафтиламин-3,6,8-трисульфокислота 138
 β-Нафтилтиогликолевая кислота 256
 Нафтионовая кислота 17, 85, 167, 186
 α-Нафтол 85
 β-Нафтол 13, 14, 53, 67, 159, 161, 169, 175, 224, 229, 299
 2-Нафтол-3,6-дисульфокислота 13, 14, 165, 166, 305
 2-Нафтол-6,8-дисульфокислота 13, 135, 174, 184, 304

1-Нафтол-4-сульфокислота 83, 85, 168, 183, 188, 303
 1-Нафтол-5-сульфокислота (натриевая соль) 69, 165, 178
 2-Нафтол-1-сульфокислота (натриевая соль) 12, 86, 307
 2-Нафтол-6-сульфокислота 14, 15, 205, 304
 1,2-Нафтохинон-4-сульфокислота 279
 Никель см. Скелетный никелевый катализатор
 3,4-Нитроаминотолуол 162
 4-Нитро-2-аминофенол-6-сульфокислота 163
 о-Нитроанизол 42, 49, 55, 82
 п-Нитроанизол 81
 о-Нитроанилин 77
 м-Нитроанилин 42, 44, 59, 154
 п-Нитроанилин 30, 77, 155, 176
 Нитроацетанилид 30
 Нитроацетотолуидид 31
 о-Нитробензойная кислота 56
 п-Нитробензойная кислота 58, 107
 п-Нитробензонхлорид 199
 Нитробензол 11, 19, 22, 47, 54, 261, 265
 м-Нитробензолсульфокислота 11, 50, 57, 72
 м-Нитробензолсульфаанилид 104
 м-Нитробензолсульфохлорид 18, 104
 Нитрование 19, 22
 — аминов 30
 м-Нитродиазобензол 96, 298
 4-Нитродифенилами-2-сульфокислота 78
 Нитродиптиловый эфир гидрохинона 29
 Нитрозилсерная кислота 149, 156
 Нитрозирование 60, 223, 227, 229, 295
 Нитрозодиметиланилин 220, 223, 228
 л-Нитрозодиптиланилин 60
 Нитрозо-β-нафтол 53
 Нитрозосоединения 41, 227, 295
 Нитрозофенол 234, 300
 Нитрокрезол 140
 1,2-Нитрометилантрахион 28
 α-Нитронафталин 26, 61
 1,5- и 1,8-Нитронафталисульфокислоты 129
 1-Нитронафталин-3,6,8-трисульфокислота 137
 Нитросоединения 19, 295
 2-Нитро-4-толуидин 31
 о-Нитротолуол 23, 48, 214
 л-Нитротолуол 11, 23, 48, 107
 4-Нитротолуол-2-сульфокислота 11, 118
 о-Нитрофенол 58, 80

п-Нитрофенол 57, 80
 3-Нитро-4-хлорбензоил-2'-бензойная кислота 51
 о-Нитрохлорбензол 23, 57, 75, 77, 80
 п-Нитрохлорбензол 23, 57, 75, 77, 80, 81
 п-Нитрохлорбензолсульфокислота 82
 Нитрующая смесь 19 и далее
 Новый фуксии 213

О

Обмен

— аминогруппы на оксигруппу 83
 — галогена на аминогруппу 41, 73
 — оксигруппы на аминогруппу 41
 — сульфогруппы на аминогруппу 41, 71
 — хлора на аминогруппу 73, 76
 — хлора на ариламиногруппу 78
 — хлора на другие заместители 73, 75
 — хлора на метоксигруппу (метоксилирование) 75, 81, 82
 — хлора на оксигруппу 74, 80

Окисление 105

Окись этилена 22, 93, 96

Оксазиновые красители 229, 230

2,3-Оксинафтойная кислота 102

3-Окситетрагидронафтохиноли 126, 155

Окситионафтеикарбоновая кислота 257

1-Окси-4-(п-толил)-аминоантрахион 249, 250

Оксэтилирование 92, 96

N,N-Оксиэтилэтиланилин 94, 155, 157

Олеум 5—7, 288

Олово хлористое 42

Основной синий 3 216

Основной синий К 214

Основной темный-синий 2К 229

Основной фиолетовый К 215

П

Пальмитиновая кислота 148

Перегонка с перегретым паром 108

Перегруппировки 42, 128

Перекись бензоила 36

Пигмент голубой фталоцианиновый 270, 271, 315

Пигмент желтый светопрозрачный 162

Пигмент зеленый фталоцианиновый 271, 315

Пигмент оранжевый прочный 162

Пикраминная кислота 157

Полисульфид натрия 44, 234
 Полихлориды 44, 54, 221, 261
 Полициклические кубовые красители 260
 Потенциометрический анализ 284
 Превращения аминов в оксизамещенные 85
 Превращения оксисоединений в амины 85
 Препарат ОС-20 172, 173 272
 Пресс лабораторный 71
 Прибор для ацетилирования 98
 — для восстановления водородом 46
 — для восстановления сериокислым ванадием 312
 — для конденсации в растворителе 221
 — для окисления нафталина 131 и далее
 — для отгонки растворителя в вакууме 24
 — для перегонки с перегретым паром 108
 — для хлорирования бензола 33
 — для хлорирования толуола 36
 — для ацилирования фосгеном 98
 Проба на вытек 151
 Пропиловый спирт 277
 Протравный желтый 154
 Протравный чисто-желтый 190
 Прямой алый 193
 Прямой бордо 186
 Прямой голубой 189
 Прямой голубой 23 190
 Прямой diaзожелтый светлорочный I 198
 Прямой diaзосиний 203
 Прямой желтый ЖХ 186
 Прямой коричневый КХ 184
 Прямой красный 2С 195
 Прямой красный светопроочный С 196
 Прямой красный Х 185
 Прямой оранжевый 194
 Прямой рубиновый светопроочный КМ 200
 Прямой синий КМ 187
 Прямой синий светопроочный 206
 Прямой черный 3 202
 Прямой чисто-голубой 189
 Прямой ярко-голубой светопроочный 230
 Прямой ярко-оранжевый 192

Р

Р-Кислота см. 2-Нафтол-3,6-дисульфокислота
 Ртуты окись 70

Ртуть сериокислая 70
 Реактив Эрлиха — Гертера см. 1,2-Нафтохинон-4-сульфокислота

С

Салациловая кислота 128, 153, 177, 184, 185, 186, 190
 Сафиролю Б см. 1,5-Диокси-4,8-диамино-2,6-дисульфокислота антрахинона
 Сафраин 226
 Свицца двуокись 105, 218, 220
 Сера 271 и далее
 Сериистые красители 231
 Сернистый ангидрид 84, 86, 277
 Сернистый желтый 237
 Сернистый зеленовато-синий 236
 Сернистый коричневый 237
 Сернистый синий К 234
 Сернистый синий светопроочный 237
 Сернистый черный 234
 Сероводород 46, 58
 Синий для нитрона 170
 Скелетный никелевый катализатор 60, 61
 Смазочный НБ 258
 Сольвент-нафта 44, 54, 55
 Сочетание 150
 Спектрофотометрический анализ 280
 Стеариновая кислота 148
 Сульфаниловая кислота 16, 76, 87, 145, 153, 159, 186
 Сульфид натрия 42, 58, 59, 60, 231 и далее
 Сульфирование 5, 10 и далее
 — аминов 9, 16
 — методы запекания 9, 16
 — серной кислотой и олеумом 11
 Сульфярующие агенты 5
 Сульфит аммония 86
 1-(*n*-Сульфофенил)-3-метил-5-пиразолон 147, 162, 295
 Сульфохлориды 9, 17
 Сульфохлорирование 9, 17
 Сульфурилхлорид 268
 Сурьма пятихлористая 265

Т

N,N'-Тетраметил-4,4'-диаминодифенилкарбинол (гидрол Михлера) 220
 N,N'-Тетраметил-4,4'-диаминодифенилкетон (кетон Михлера) 213
 Тетрахлор-*n*-бензохинон (хлоранил) 37, 230
 N,N'-Тетраэтил-4,4'-диаминодифенилкетон 216

Технический анализ 275
 Тиазиновые красители 223, 227
 Тионидиго алый 256
 Тионидиго красный 255
 Тионидиго черный 258
 Тионилхлорид 148, 254, 261
 Тиосалициловая кислота 142
 Титан хлористый 311
 Т-Кислота см. 1-Нафтиламин-3,6,8-трисульфокислота
 Толидид ацетоуксусной кислоты 100
 Толилперикислота 89, 169, 179
 о-Толуидин 48, 175, 213, 235, 292
 м-Толуидин 96, 172
 п-Толуидин 31, 48, 87, 89, 139, 237, 239, 244, 245, 249, 292
 Толуилбензойная кислота 122
 Толуилеидиамины 49
 п-Толуиловая кислота 219
 Тoluол 7, 10, 18, 19, 22, 23, 36, 122 и далее
 Толуолсульфамид 242
 п-Толуолсульфохлорид 18
 п-Толуолсульфокислота 87
 Тоикослойная хроматография 276
 Тримелитовая кислота 221
 1,3,3-Триметил-2-метиленидолин-2-ω-альдегид 272
 Трисазокрасители 202
 Трихлорбензол 264

У

Углекислый газ 88, 89, 128
 Уксусная кислота 98, 99 и далее

Ф

Феантренхион 301
 Фенилгаммакислота 88
 Феилгидразин 143
 Феилгидразисульфокислота 145
 Феилглицин 252
 Феилглицин-о-карбоновая кислота 252, 254
 м-Феилеидиамины 42, 43, 48, 202, 301
 — моноформильное производное 198
 Феилметилпиразолон 143, 191
 N-Феил-1-нафтиламин-8-сульфокислота см. Феилперикислота
 Феилперикислота 88, 169, 181
 Феилтиогликоль-о-карбоновая кислота 92, 141, 255
 Феол 37, 38, 65, 128, 234, 299
 Формальдегид 111, 214, 220
 Формамид 277
 Формил-м-феилеидиамины 198

Фосген 98, 101, 199
 Фосгеирование 98, 101
 Фосфор пятихлористый 10, 259
 Фосфор треххлористый 97, 101, 148, 256, 257, 259, 286
 Фосфора хлорокись 10, 208, 216
 Фталевый ангидрид 105, 106, 112, 120, 121, 122, 211, 269, 270, 309
 Фталоцианиновые красители 269

Х

Хинизарин 249, 250
 Хинионидиамин 222
 Хинионимин 222
 Хиниониминовые красители 222
 Хлор 31, 35 и далее
 Хлорагидриды карбоновых кислот 148
 Хлоранил см. Тетрахлор-п-бензохион
 α-Хлорантрахион 33, 310
 β-Хлорантрахион 33, 77, 121
 п-Хлорбензоилбензойная кислота 51, 122
 1-Хлор-5,6-бензокситионафтен 259
 Хлорбензол 23, 25, 35, 307
 4-Хлорбензолсульфокислота 76
 п-Хлорбутирофенон 147, 148
 Хлорирование 35
 — в боковую цепь 37
 — в ядро 35
 Хлористый бензил 32, 36, 95, 105, 106, 308
 1,8-Хлорнафтилтиогликолевая кислота 259
 4-Хлор-2-нитроанизол 50, 82
 Хлороформ 277
 Хлорсульфоная кислота 5, 10
 Хлоруксусная кислота см. Монохлоруксусная кислота
 о-Хлорфеол 38
 п-Хлорфеол 38
 Хроматография 135 и далее
 — анализ 275
 — разделение 275
 Хром бирюзовый 210, 219
 Хром муравьинокислый 164

Ц

Цианур хлористый 172, 173, 200, 272, 273
 Циклогексанон 117
 Циновья пыль 44, 54, 57, 250, 251, 289
 Цник хлористый 115, 208, 213

Ч

Чикаго-СС-кислота см. 1,8-Амино-
нафтол-2,4-дисульфокислота
Чугунная стружка 41, 42, 47 и далее

Щ

Щавелевая кислота 208
Щелочное плавление 62, 65, 131, 137
— закрытым способом 63
— открытым способом 63
Щелочной гидролиз 198

Э

Электрофорез 275
Элюирование см. Хроматография
Эпихлоргидрин 126
Этиланилин 94, 96
N,N-Этилбензиланилин 95, 127
Этиленхлоргидрин 91
Этилирование 91
N-Этил- α -нафтиламин 95, 216
Этил хлористый 93, 95

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3

Часть I. ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ

СУЛЬФИРОВАНИЕ

Сульфирование серной кислотой и олеумом	11
<i>м</i> -Нитробензолсульфокислота (натриевая соль) (11) 4-Нитротолуол-2-сульфокислота (11) 1,5-Нафталиндисульфокислота (двунариевая соль) (12), 2-Нафтол-1-сульфокислота (натриевая соль) (12) 2-Нафтол-6,8-дисульфокислота (двукальциевая соль — Г-соль) и 2-Нафтол-3,6-дисульфокислота (двунариевая соль — Р-соль) (13) 2-Нафтол-3,6-дисульфокислота (двунариевая соль — Р-соль) (14) Антрахинон-1-сульфокислота (кальциевая соль) (15) 2-Нафтиламин-5-сульфокислота (Д-кислота) (15)	
Сульфирование методом запекания	16
Сульфаниловая кислота (16).	
Получение сульфохлоридов	17
Бензолсульфохлорид (17) <i>п</i> -Толуолсульфохлорид (18). <i>м</i> -Нитробензолсульфохлорид (18).	

НИТРОВАНИЕ

Нитробензол (22) <i>о</i> - и <i>п</i> -Нитротолуолы (23). <i>о</i> - и <i>п</i> -Нитрохлорбензолы (23). 2,4-Динитрохлорбензол (25) 2,5-Дихлорнитробензол (26) α -Нитроафталин (26) 1,5- и 1,8-Динитроафталины (27) 1,2-Нитрометилантрахинон (28). 1,5-Динитроантрахинон (28) 2,5-Дизтоксинитробензол (29)	
Нитрование аминов	30
<i>п</i> -Нитроанилин (30) 2-Нитро-4-толуидин (31).	

ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ

Хлорирование	35
Хлорбензол (35) <i>о</i> - и <i>п</i> -Дихлорбензолы (36) Хлористый бензил (36) Бензальхлорид (37). Тетрахлор- <i>п</i> бензохинон (хлоранил) (37). <i>о</i> - и <i>п</i> -Хлорфенолы (38).	
Бромирование	38
2,4-Динитро-6-броманилин (38) 5-Бромизатин (39). N-Метил-1-амино-4-Бромантрахинон (40) 1-Бром-2-амино-3-хлорантрахинон (40). 2,4-Дибром-1-аминоантрахинон (41)	

ВОССТАНОВЛЕНИЕ

Восстановление чугуновой стружкой в среде электролитов	47
Анилин (47). <i>п</i> -Толуидин (48). <i>м</i> -Фенилендиамин (48). 2,4-Толулендиамин (49). <i>о</i> -Анизидин (49). Метаннловая кислота (50). <i>п</i> -Амннбензойная кислота (51). 3-Амино-4-хлорбензол-2'-бензойная кислота (51).	
Восстановление сернистой кислотой	53
1-Амино-2-нафтол-4-сульфокислота (53).	
Восстановление цинком в щелочной среде	54
Бензидин (54). Днанизидин (55). Бензидин-2,2'-дисульфокислота (56). Бензидин-3,3'-дикарбоновая кислота (56).	
Восстановление сернистыми щелочамн	57
<i>п</i> -Амннфенол (57). 1,5-Днамннвантрахинон (58). <i>м</i> -Нитроанилин (59). 2-Амнн-4-нитрофенол (59).	
Восстановление водородом	60
<i>п</i> -Амино- <i>N</i> -диэтиламин (60). α -Нафтиламин (61).	

ЩЕЛОЧНОЕ ПЛАВЛЕНИЕ

Фенол (65). β -Нафтол (67). 1-Нафтол-5-сульфокислота (натрневая соль) (69). 1,5-Дноксиантрахинон (70).	
Обмен сульфогруппы на аминогруппу	72
α -Амннвантрахинон (72). <i>N</i> -Метил-1-амннвантрахинон (72).	

ОБМЕН ХЛОРА НА ДРУГИЕ ЗАМЕСТИТЕЛИ

Обмен хлора на амннугруппу	76
Сульфаниловая кислота (76). <i>п</i> -Нитроанилин (77). β -Амннвантрахинон (77).	
Обмен хлора на арнламинугруппу	78
2,4-Динитро-4'-оксидифениламин (78). 4-Амннодифениламин-2-сульфокислота (78).	
Обмен хлора на окси- и метоксигруппу	80
<i>о</i> -и <i>п</i> -Нитрофенолы (80). 2,4-Динитрофенол (80). <i>п</i> -Нитроанизол (81). <i>о</i> -Нитроанизол (82). 4-Хлор-2-нитроанизол (82).	

ПРЕВРАЩЕНИЕ АМИНОСОЕДИНЕНИЙ В ОКСИСОЕДИНЕНИЯ И ОКСИСОЕДИНЕНИЙ В АМИНОСОЕДИНЕНИЯ

Превращения аминов в оксизамещенные	85
α -Нафтол (85). 1-Нафтол-4-сульфокислота (85).	
Аминирование оксисоединений	86
2-Нафтиламин-1-сульфокислота (86).	

АРАМИНИРОВАНИЕ

Фенил- γ -кислота (88). Фенилперикислота (88). Толилперикислота (89). 1,5-Бис-(фениламино)-антрахинон (90).

АЛКИЛИРОВАНИЕ

N, N-Диметиламин (93). *N, N*-Метилэтиламин (94). *N, N*-Диэтиламин (94). *N, N*-Этилбензиламин (95). *N*-Этил- α -нафтиламин (95). *N*-Этил-*N*-(β -оксиэтил)-анилин (96). Диэтиловый эфир гидрохинона (97).

АЦИЛИРОВАНИЕ

Ацетанилид (99). Анилид ацетоуксусной кислоты (100). Толиди ацетоуксусной кислоты (азотол Ж) (100). 5,5'-Дноксиднафтил-(2,2)-карбамид-7,7-дисульфокислота (двунатрневая соль) — алая кислота (101). Анилид 2,3-оксинафтойной кислоты (102). *м*-Амннбензолсульфанилид (104).

ОКИСЛЕНИЕ

Бензальдегид (106). *m*-Нитробензойная кислота (107). Изофталевая кислота (108). Антрахинон (109). Аценафтенхинон (110). Фталевый ангидрид (112).

КОНДЕНСАЦИИ

4,4'-Диаминодифенил-1,1-циклогексан (117). 4,4'-Диаминостильбен-2,2'-ди-сульфокислота (117). 1,5-Дибензоилиафталины (119). Антрахинон (120). β -Хлорантрахинон (121). β -Метилантрахинон (122). 2-Амино-3-хлорантрахинон (123). Бензантрон (124). 3-Окситетрагидронафтохинолины (хлоргидрат), или бензо-[*h*]-тетрагидро-3-оксихинолины хлоргидрат (126). 3,7-Днокситетрагидронафтохинолины (хлоргидрат), или бензо-[*h*]-тетрагидро-3,7-диоксихинолины хлоргидрат (126). 4-Бром-*N*-метил-1,9-антрапиридон (127).

ПЕРЕГРУППИРОВКИ

Салициловая кислота (128).

СИНТЕЗЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ НЕСКОЛЬКИХ МЕТОДОВ

1,5- и 1,8-Нафтиламинсульфокислоты (129). 1-Нафтиламин-3,6-дисульфокислота (130). 2,5-Амнионафтол-7-сульфокислота (И-кислота) (131). 1,4-Аминобромантрахинон-2-сульфокислота (натриевая соль) — «бромаминовая кислота» (133). 2,8-Амнионафтол-6-сульфокислота (У-кислота) (135). 1,8-Амнионафтол-3,6-дисульфокислота (Аш-Кислота) (136). 1,8-Дноксинафталин-3,6-дисульфокислота (хромотроповая кислота) (138). 1-Метил-3-амин-4-метоксibenзол (крезидин) (139). Фенилтиогликоль-*o*-карбоновая кислота (141). 1-Фенил-3-метил-5-пиразолон (143). 1-(*p*-Сульфобензил)-3-метил-5-пиразолон (145). *m-p*-Бутиланилин (147).

Часть II. КРАСИТЕЛИ

АЗОКРАСИТЕЛИ

Моноазокрасители 152

Кислотный желтый метаниловый (однофазный метод получения) (152). Кислотный хром желтый Н (153). Протравный желтый (154). Дисперсный алый Ж (155). Дисперсный красно-коричневый (156). Кислотный однохром оливковый Ж (157). Кислотный ярко-оранжевый Ж (158). Кислотный оранжевый (159). Кислотный ярко-красный (160). Пигмент оранжевый прочный (161). Кислотный желтый светопроочный (162). Пигмент желтый светопроочный (162). Желтый 3 для алюминия (163). Кислотный алый (165). Лак бордо СК (165). Кислотный бордо (166). Кислотный красный 2С (167). Кислотный синий 2К (168). Кислотный хром сине-черный (169). Синий для нитрона (170). Активный золотисто-желтый КХ (171). Активный ярко-красный 8Х (173).

Дисазокрасители 174

Кислотный красный 2Ж (174). Жировой темно-красный (175). Кислотный сине-черный (176). Кислотный хром черный (177). Кислотный синий К (179). Кислотный черный С (181). Кислотный алый 2Ж (183). Прямой коричневый КХ (184). Прямой красный Х (185). Прямой желтый ЖХ (186). Прямой бордо (186). Прямой синий КМ (187). Прямой голубой (189). Прямой чисто-голубой (189). Протравный чисто-желтый (190). Кислотный желтый К (191). Прямой ярко-оранжевый (192). Прямой алый (193). Прямой оранжевый (194). Прямой красный 2С (195). Прямой красный светопроочный С (196). Прямой диазожелтый светопроочный I (198). Прямой рубиновый светопроочный КМ (200).

Трисазокрасители 202

Прямой черный (202). Прямой диазосиний (203). Прямой синий светопроочный (206).

АРИЛМЕТАНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Аурамини (213). Новый фуксин (213). Основной фиолетовый К (214). Основной синий К (215). Основной синий 3 (216). Кислотный зеленый для кожи (217). Хром бирюзовый (219). Кислотный однохром фиолетовый 2С (220). Кислотный ярко-красный 4С (221).

ХИНОНИМИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Азиновые красители 226

Сафранин (226).

341

Тиазиновые красители	227
Метиленовый голубой Ц (227). Метиленовый зеленый Ц (228).	
Оксазиновые красители	229
Осиновой темно-синий 2К (229). Прямой ярко-голубой светопроочный (230).	

СЕРНИСТЫЕ КРАСИТЕЛИ

Сернистый черный (234). Сернистый синий К (234). Сернистый зеленовато-синий (236). Сернистый синий светопроочный (237). Сернистый желтый (237). Сернистый коричневый (237).

АНТРАХИНОНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Кислотный чисто-голубой антрахиноновый 3 (241). Дисперсный ярко-розовый 2 (242). Красный для полнамидов (243). Кислотный чисто-голубой антрахиноновый (244). Ализарин астроль Б (245). Кислотный фиолетовый антрахиноновый К (246). Кислотный фиолетовый антрахиноновый НК (248). Кислотный фиолетовый антрахиноновый (249). Кислотный зеленый антрахиноновый (249). Кислотный синий антрахиноновый (251).

КУБОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Индигоидные кубовые красители	254
Индиго (254). Тиоиндиго красный С (255). Кубовый красно-коричневый Ж (256). Тиоиндиго алый (256). Тиоиндиго черный (258).	
Полициклические кубовые красители	260
Кубовый желтый ЖХ (260). Кубовый желтый 23Х (261). Кубовый синий О (262). Кубовый голубой К (263). Кубовый желтый Ж (265). Кубовый золотисто-желтый ЖХ (266). Кубовый темно-синий О (267). Кубовый ярко-фиолетовый К (268).	

ФТАЛОЦИАНИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ

Пигмент голубой фталоцианиновый (270). Пигмент зеленый фталоцианиновый (271).

КРАСИТЕЛИ ДРУГИХ ТИПОВ

Желтый I для нитрона (272). Белый прочный для хлопка (272). Белый К для хлопка (273).

Часть III. ТЕХНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Хроматографический анализ (275). Спектрофотометрический анализ (280). Потенциометрический анализ (284).

АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Гипохлорит натрия (286). Треххлористый фосфор (286). Хлористый алюминий (288). Олеум (288). Циановая пыль (содержание активного цианка) (289).

АНАЛИЗ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ

Анализ соединений, содержащих первичную аминогруппу	290
Толуидины (292). 1,8-Нафтиламинсульфокислота (перикислота) (293).	
Анализ нитро- и нитрозосоединений	294
1-(п-Сульфофенил)-3-метил-5-пиразолон (295). 2,5-Ди-(4'-аминодифенилами)-2-сульфокислота)-3,6-дихлорбензофенои (295).	
Анализ соединений, содержащих окси- и аминогруппы	296
Фенилендиамин (301). Анилид ацетоксиной кислоты и азотолы (303). 1-Нафтол-4-сульфокислота (303). 2-Нафтол-6,8-дисульфокислота (Г-соль) (304). 2-Нафтол-3,6-дисульфокислота-Р-соль (305). 2-Нафтол-1-сульфокислота (307).	
Анализ соединений, содержащих другие функциональные группы	307
Хлорбензол (307). Хлористый бензил и бензальхлорид (308). Фталевый ангидрид (309). Антрахинон, β-метил- и β-хлорантрахинон (310). Антрахинон-1-сульфо- и 1,5-дисульфокислота (310).	

АНАЛИЗ КРАСИТЕЛЕЙ

Определение нитро- и азосоединений восстановлением солями двухвалентного ванадия	312
Краткие сведения об анализе других классов и групп красителей . .	314
Определение нитро- и азосоединений восстановлением солями двухвалентного ванадия (312). Краткие сведения об анализе других классов и групп красителей (314).	

ПРИЛОЖЕНИЕ

Номограмма температур кипения жидкостей при атмосферном давлении и в вакууме (316). Кривые температур замерзания водных растворов солей (317). Кривые температур кипения водных растворов солей и щелочи (317). Кривые зависимости давления паров водных растворов едкого натра от температуры (317). Кривые зависимости давления водных растворов аммиака от температуры (317). Плотность и концентрация водных растворов: серная кислота (318), соляная кислота (320), азотная кислота (321), уксусная кислота (322), едкий натр (323), едкое кали (324), аммиак (325), сода (326), бисульфит натрия (327). Растворимость неорганических веществ в воде (328). Маркировка баллонов для сжатых и сжиженных газов (329). Предельно допустимые концентрации ядовитых газов и паров в воздухе (329).	
Предметный указатель	296