

А. К. РУЖЕНЦЕВА и Н. С. ГОРЯЧЕВА

## ПРИМЕНЕНИЕ СКЕЛЕТНОГО НИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА К КОЛИЧЕСТВЕННОМУ ОПРЕДЕЛЕНИЮ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

(Представлено академиком В. М. Родионовым 18 X 1951)

В основе всех известных методов количественного определения нитросоединений лежит восстановление их до соответствующих аминов. Заканчивается определение чаще всего учетом избытка восстановливающего агента (<sup>1-4</sup>), или же титрованием нитритом натрия (<sup>5</sup>), или бромированием образующихся аминов (<sup>6</sup>). Последние определения возможны в применении к ароматическому ряду. Нам казалось не лишним интереса применить для количественного определения ароматических нитросоединений в качестве восстанавливающего агента скелетный никелевый катализатор, используя находящийся в нем водород.

Хорошие результаты, полученные нами при количественном восстановлении скелетным никелем органических галоидных соединений (<sup>7</sup>), создавали уверенность, что и в применении к нитросоединениям этот метод даст положительные результаты, тем более, что нитросоединения восстанавливаются исключительно легко в присутствии этого катализатора.

Процесс восстановления нитросоединений мы предполагали вести в условиях, аналогичных принятым нами для определения галоидоорганических соединений, т. е. при кипячении в течение 2—3 час. нитросоединения, взятого в количестве 0,0005—0,001 моля, в среде 0,5 *N* спиртовой щелочи с 2—3 г катализатора. Получающийся при этом амин может быть определен титрованием 0,1 *N* раствором нитрита натрия. В случае невозможности такого титрования (например, для *m*-фенилендиамина, *n*-фенилендиамина и др.) можно применить сочетание или какой-либо другой, подходящий для данного специального случая метод.

Проведение реакции в слабо щелочной среде исключает возможность получения хлорированных аминов, которые часто образуются и искажают результаты при работе методами Лимприхта или Кнехта и Хибберга. Правда, остается опасность восстановления нитросоединений в указанных условиях только до промежуточных продуктов, но надо полагать, что гарантией против этого должно служить применение катализатора в большом количестве и тем самым большого количества водорода. Опасаться неправильных результатов при определении амина титрованием его нитритом натрия не было никаких оснований, так как скелетный никель, судя по литературным данным, не восстанавливает ароматического ядра. Тем не менее нами был проведен контрольный опыт с чистым 99,5% (по диазотированию) анилином, который в течение 3 час. кипятился в среде 0,5 *N* раствора спиртовой щелочи со скелетным никелевым катализатором (0,11 г анилина, 25 мл

0,5 *N* раствора спиртовой щелочи и 4 г катализатора). После отделения катализатора анилин титровался нитритом натрия. Никакого восстановления ароматического ядра не наблюдалось; процентное содержание анилина оставалось прежним. После этого мы применили указанную выше методику, пользуясь высокоактивным катализатором, к ряду ароматических нитросоединений с различными замещающими группами и неизменно получали хорошие результаты. Все анализированные вещества были предварительно тщательно очищены и имели требуемые константы. Восстановление во всех случаях проходило до амина.

Нами были также поставлены опыты восстановления нитросоединений в среде одного спирта без щелочи, но полученные при этом результаты были значительно ниже 100%. Видимо, для полноты восстановления не хватало водорода. Результаты всех этих опытов представлены в табл. 1.

Однако этот метод, примененный к *n*-нитрофенолу, дал сильно пониженные результаты (92,3—85,0%), причем процентное содержание нитрофенола понижалось при увеличении количества применяемого катализатора. Это навело нас на мысль, что в данном случае скелетный никель восстанавливает, помимо нитрогруппы, частично и ядро, реакционная способность которого повысилась за счет фенольного гидроксила.

Для подтверждения этого предположения был поставлен следующий опыт: 0,5 г фенола в среде 25 мл 0,5 *N* раствора спиртовой щелочи в присутствии 4 г катализатора кипятились в течение 4 час. После отделения катализатора и разложения фенолята кислотой раствор был многократно извлечен эфиром. Эфирный раствор отмыт от кислоты и просушен сульфатом натрия. После отгонки эфира осталась жидкость, которая, судя по коэффициенту рефракции, равному 1,5035 при 20°, представляла собой фенол с примесью циклогексанола (для фенола  $n_D^{20} = 1,5444$ ; для циклогексанола  $n_D^{20} = 1,4650$ ).

Чтобы избежать восстановления ароматического ядра в нитрофеноле, мы применили скелетный никель пониженной активности<sup>(8)</sup>. С этим малоактивным скелетным никелевым катализатором восстановление *n*-нитрофенола, а также *o*-нитрофенола проходило очень быстро (30 мин. — 1 час), и результаты получались вполне удовлетворительные: 99,46—99,95% для *n*-нитрофенола и 100,0% для *o*-нитрофенола. После этого мы применили этот пониженной активности скелетный никель к восстановлению некоторых ранее анализированных нами с катализатором высокой активности нитросоединений и также получили хорошие результаты. Это еще раз подтверждает легкость восстановления нитросоединений в присутствии скелетного никеля. Результаты этих определений приведены в табл. 2.

Проделанная работа дает нам право рекомендовать для количественного определения ароматических нитросоединений восстановление их водородом скелетного никелевого катализатора.

В настоящей статье приводятся данные определения только нитросоединений, восстанавливаемых в амины, которые могут быть анализированы титрованием нитритом натрия. Ошибка определения не превышает 1%.

Методика определения. К навеске вещества 0,0005—0,001 моля (точная навеска), находящейся в конической колбе на 100 мл, прибавляют 3—4 г катализатора (пасты) и 25 мл 0,5 *N* спиртового раствора едкого кали. Содержимое колбы кипятят в течение 1—2 час. с обратным холодильником. По охлаждению отфильтровывают катализатор через стеклянный фильтр, принимая фильтрат в 10 мл концентрированной соляной кислоты. Катализатор на фильтре моют 50 мл

Таблица 1

Вещество	Навеска в г	Кол-ч. катализа- тора в г	0,5 N раствор спиртовой щелочи в мл	Время нагревания в часах	0,1 M раствор NaNO <sub>2</sub> израсхо- дов. на титрова- ние, в мл	0,1 M раствор NaNO <sub>2</sub> , вычислено в мл	Содержание ве- щества в %
Нитробензол . . . . .	0,1424	3	25	2	11,51	11,57	99,48
	0,2186	3	25	2	17,81	17,77	100,22
o-нитротолуол . . . . .	0,2258	3	25	2	18,34	18,35	99,94
	0,1183	3	25	1	8,68	8,63	100,57
m-нитротолуол . . . . .	0,1031	3	25	2	7,52	7,52	100,0
	0,2389	3	25	3	17,51	17,43	100,5
n-нитротолуол . . . . .	0,2230	3	25	2	16,28	16,27	100,06
	0,1061	3	25	1	7,72	7,74	99,74
n-нитроанизол . . . . .	0,1090	3	25	3	7,87	7,95	98,99
	0,1070	3	25	3	6,96	6,99	99,57
n-нитрофенетол . . . . .	0,1056	3	25	3	6,91	6,90	100,14
	0,1246	3	25	2	7,47	7,45	100,26
n-нитрохлорбензол . . . . .	0,1978	3	25	2	11,72	11,83	99,07
	0,1422	4	25	3	9,03	9,02	100,11
o-нитробензойная кислота . . . . .	0,1252	4	25	3	7,87	7,94	99,07
	0,1199	3	25	2	7,11	7,17	99,16
n-нитроацетофенон . . . . .	0,1170	3	25	2	6,96	7,00	99,42
	0,1625	3	25	2	9,67	9,72	99,48
n-нитро-α-бромацетофенон . . . . .	0,1024	5	25	4	6,22	6,26	99,36
	0,1022	5	25	4	6,14	6,19	99,19
Хлоргидрат n-нитро-α-амино- ацетофенона . . . . .	0,1034	5	25	4	4,21	4,23	99,52
	0,1390	4	25	4	5,93	6,41	92,51*
n-нитробензоилтропин . . . . .	0,1082	4	25	4	4,64	4,99	92,98
	0,1155	5	25	1,5	3,96	3,98	99,49
n-нитробензоилтропин . . . . .	0,1050	5	25 мл спирта без щелочи	3,5	2,4	3,70	64,86
	0,1051	10	То же	2	1,4	7,67	18,27

\* Потеря в весе при высушивании 7,08%.

спирта. В случае, если определяемое вещество является кислотой катализатор моют водой. Отогнав от фильтрата спирт, к оставшемуся раствору прибавляют 10 мл концентрированной соляной кислоты и 3 г КВг. После разбавления раствора водой до 150—200 мл титруют его из полумикробюретки 0,1 N раствором нитрита натрия при наружном охлаждении льдом до появления синего пятна на иодкрахмальной бумажке. Выдержка 5 мин.

В случае применения скелетного никеля пониженной активности к навеске вещества, кроме 25 мл спиртовой щелочи, прибавляют еще 15 мл 10% водного раствора едкой щелочи. 1 мл 0,1 M раствора нитрита натрия соответствует 0,0046 г нитрогруппы.

Для реакции катализатор берут шпателем, сливая, по возможности, полностью всю воду и быстро отвешивая в стаканчике емкостью 5—10 мл. Из стаканчика катализатор переносят в реакционную колбу путем смывания указанным выше количеством раствора едкой щелочи.

Катализатор готовят следующим образом. К 200 мл 25% раствора едкого натра, находящегося в фарфоровом стакане емкостью на 1 л, добавляют небольшими порциями в течение 20—30 мин. при энергичном перемешивании стеклянной палочкой 50 г сплава никеля с алюминием, измельченного и просеянного через сито с диаметром отверстий 0,75 мм. Снаружи стакан охлаждают льдом, поддерживая внутри реакционной массы температуру 50—60°.

Таблица 2

К навеске нитросоединения прибавлено 20 мл 0,5 *N* раствора спиртовой щелочи + 15 мл 10% водного раствора щелочи и 2 г скелетного никелевого катализатора пониженной активности.

Вещество	Навеска в г	Время нагревания в часах	0,1 М ра- створ NaNO <sub>2</sub> , израсходо- ван на титрова- ние, в мл	0,1 М раствор NaNO <sub>2</sub> , вычислено в мл	Содержа- ние вещества в %
<i>p</i> -нитрофенол . . . . .	0,1023	1	7,34	7,35	99,86
	0,1051	1	7,60	7,55	100,66
<i>p</i> -нитробензойная кислота . . . . .	0,1022	1	6,16	6,17	99,83
<i>m</i> -нитробензальдегид . . . . .	0,1412	1	9,32	9,34	99,78
	0,1331	1	8,85	8,81	100,45
Этиловый эфир <i>p</i> -нитробензойной кислоты . . . . .	0,1048	1,4	5,36	5,37	99,81
$\alpha$ - <i>p</i> -нитрофенилмасляная кислота . .	0,1932	1	9,23	9,24	99,89
	0,2220	1	10,63	10,62	100,09
<i>o</i> -нитрофенол . . . . .	0,1026	0,5	7,37	7,37	100,0
	0,1050	1	7,55	7,55	100,0
<i>dl</i> -трео-1-паранитрофенил, 2-дихлор- ацетамино-1,3-пропандиол . . . . .	0,2110	1	6,52	6,52	100,0
	0,2004	1	6,26	6,20	100,9
<i>p</i> -нитробензоилтропин . . . . .	0,2181	1,5	7,44	7,52	98,93
<i>p</i> -нитротолуол . . . . .	0,1058	1	7,78	7,71	100,9

По окончании бурной реакции содержимое стакана нагревают в течение 2 час. на водяной бане при 65—70°. После охлаждения сливают щелочной раствор, катализатор же моют дистиллированной водой до нейтральной реакции промывной воды на фенолфталеин.

Если нужен катализатор пониженной активности, то после нагревания катализатора с раствором щелочи до 70° щелочной раствор сливают, к осадку же прибавляют свежую порцию в 200 г 25% раствора едкого натра и вновь прогревают 2 часа в тех же условиях.

После вторичного сливания раствора щелочи с осадка его заливают еще раз таким же количеством раствора щелочи и кипятят 2—3 часа на закрытой электроплитке, причем температура поднимается до 135° и объем жидкости уменьшается наполовину. Затем после охлаждения отстоявшуюся щелочь сливают и катализатор моют водой, как указано выше. Хранят катализатор под водой.

Всесоюзный научно-исследовательский  
химико-фармацевтический институт  
им. Серго Орджоникидзе

Поступило  
21 VI 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> H. Limpricht, Ber., 11, 35 (1878). <sup>2</sup> E. Knecht u. E. Hibbert, Ber., 36, 1554 (1903); 38, 3318 (1905); 40, 3820 (1907); Journ. Chem. Soc., 125, 1537 (1924). <sup>3</sup> A. Green u. A. Wahl, Ber., 31, 1080 (1898). <sup>4</sup> C. Vanderzle and W. Edgell, Anal. Ed., 22, 572 (1950). <sup>5</sup> L. Gattermann, Ber., 23, 1222 (1890). <sup>6</sup> N. Lobunetz, Zs. anal. Chem., 128, 279 (1948). <sup>7</sup> А. К. Руженцева и В. В. Колпакова, Журн. аналит. хим., 6, № 4 (1951). <sup>8</sup> В. В. Колпакова, Применение скелетного никелевого катализатора в количественном анализе органических соединений, Диссертация, 1949.