

Е.Ю. Сударикова, Е.Е. Гринберг, Б.Н. Сеник

ФГУП «Государственный научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ», Москва, Россия

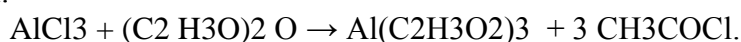
КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ АЦЕТАТА АЛЮМИНИЯ

Obtaining of normal aluminium acetate by the reaction of icy acetic acid with metallic aluminium was studied. γ -Al₂O₃ of high purity was obtained.

Исследовано получение нормального ацетата алюминия реакцией взаимодействия ледяной уксусной кислоты с металлическим алюминием. Получена γ -окись алюминия высокой чистоты.

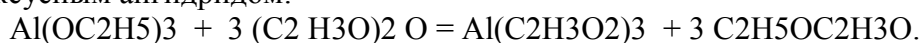
Уксуснокислый алюминий применяется в медицине, текстильной промышленности, а также он интересен для использования в качестве исходного сырья (прекурсора) для получения оксида алюминия и оксидных композиций на его основе [1-5]. Ацетат алюминия существует в виде нормальной (нейтральной) соли формулы Al(C₂H₃O₂)₃ и в виде основных солей диацетатов алюминия AlOH(C₂H₃O₂)₂ или гидратированной формы диацетата алюминия AlOH(C₂H₃O₂)₂ • n H₂O, где: n=0,5 до 2,5.

Триацетат алюминия, Al(C₂H₃O₂)₃ - белый порошок, в присутствии следов влаги разлагается с образованием основных ацетатов алюминия. Впервые ацетат алюминия был получен А. Адриановским [6] при обработке хлористого алюминия уксусным ангидридом:



Получению ацетата алюминия взаимодействием между хлористым алюминием и уксусным ангидридом или смесью уксусного ангидрида с уксусной кислотой посвящено ряд работ [7-9]. В английском патенте [7] описано получение нейтрального ацетата алюминия при обработке водного раствора хлористого алюминия в присутствии ионов (SO₄) гидроокисью или карбонатом алюминия или натрия. Нейтральные соли алюминия низших алифатических кислот были получены при нагревании металлического алюминия с избытком соответствующей кислоты в присутствии незначительного количества ангидрида этой кислоты [10].

Триацетат алюминия был получен анодным окислением металла в растворе ацетата щелочного металла в безводной уксусной кислоте [2]. Панде и Меротра [13] получили триацетат алюминия с высоким выходом при взаимодействии этилата алюминия с уксусным ангидридом:

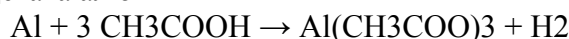


Основные ацетаты алюминия различного состава были получены различными методами. Действием уксусной кислоты на металлический алюминий [14], на гидроокись алюминия [3, 15], хлористый алюминий [16, 17]. Действием ацетата натрия или аммония в водном растворе на хлористый алюминий [8, 17] или сульфат алюминия [18, 22]. Обменным возложением сульфата алюминия с ацетатом свинца [19] или ацетатом бария [20]. Действием уксусного ангидрида на нитрат алюминия [21].

Суммируя литературные данные по синтезу основных ацетатов алюминия можно заключить что: основной диацетат алюминия состава Al(OH)CH₃COO)₂ можно получить при взаимодействии свежесажженной гидроокиси алюминия и ледяной уксусной кислоты, а также при взаимодействии безводного хлористого алюминия и уксусной кислоты.

Экспериментальная часть.

1. Получение ацетата алюминия



Синтез $Al(CH_3COO)_3$ осуществляли реакцией ледяной уксусной кислоты с металлическим алюминием в установке состоящей из колбы объемом 300 мл. снабженной магнитной мешалкой, обратного холодильника, насадки и термометра. Рассчитанные количества исходных реактивов загружали в колбу через воронку, затем присоединяли холодильник и термометр. Для предотвращения попадания в установку во время синтеза влажного воздуха использовали трубку с цеолитами.

Реакционную смесь нагревали на водяной бане до 120 оС. Было отмечено небольшое помутнение раствора, однако активного взаимодействия не происходило. Для инициирования процесса в качестве катализатора добавили йод. Наблюдали первоначальное окрашивание содержимого колбы в светло-бордовый цвет и его дальнейшее интенсивное изменение до светло-желтого оттенка.

В процессе непосредственного нагревания инициировалась реакция образования ацетата алюминия, сопровождавшаяся выделением водорода, окрашиванием раствора в мутный светло-серый цвет и имеющая сильный экзотермический эффект. Тепла, выделяющегося в процессе реакции, было достаточно для ее дальнейшего её протекания, поэтому внешний нагрев прекращали. Полученная в результате синтеза смесь состояла из светло-серого осадка – ацетата алюминия, верхнего слоя – уксусной кислоты, и твердой фазы – не прореагировавшего избытка металла. Разделяли ацетат алюминия и ледяную уксусную кислоту при помощи вакуумной фильтрации через слой двойного бумажного фильтра. Уксуснокислый алюминий сушили при 100 оС.

2. Пиролиз ацетата алюминия

Полученный после сушки ацетат алюминия представлял собой белый порошок. Продукт переносили в тигель и подвергали прокаливанию в печи в кислородной атмосфере при 600 - 650оС до прекращения убыли веса. Был получен порошок белого цвета без посторонних включений. Методом РФА установлено, что он представляет собой Al_2O_3 γ – модификации.

Результаты исследования приведены в таблицах 1-3.

Таблица 1. Зависимость выхода ацетата алюминия от влажности уксусной кислоты

Концентрация H ₂ O	Выход, %	Концентрация H ₂ O	Выход, %
0,01	92	0,1	18
0,05	40	0,5	7

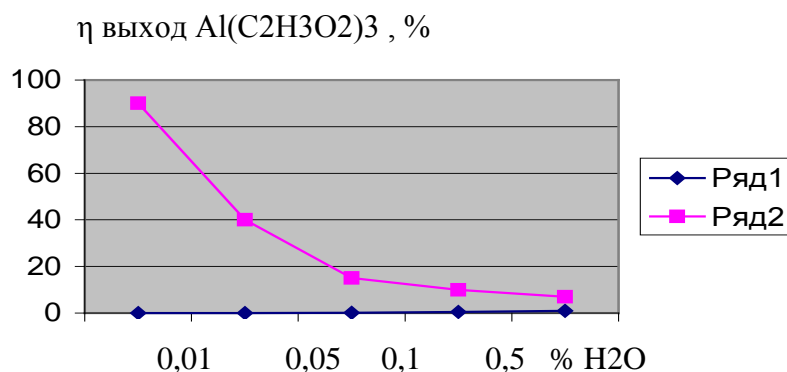


Рис.1. Зависимость выхода от содержания воды в уксусной кислоте

Таблица 2 . Элементный анализ Al(C₂H₃O₂)₃

Al(C ₂ H ₃ O ₂) ₃	С		О		Н	
	теор.	найден.	теор.	найден.	теор.	найден.
	35,29	34,8	47,06	48,2	4,41	4,5

Таблица 3. Содержание примесей в Al₂O₃, полученном из Al(C₂H₃O₂)₃

Примесь Продукт	Содержание, % масс., · 10 ⁻⁶						
	Fe	Ni	Cr	Mn	Co	Sn	Pb
Al ₂ O ₃	2	0,3	0,1	0,05	0,05	2	0,5

При изучении зависимости величины выхода продукта от содержания воды в исходной уксусной кислоте, был сделан вывод о том, что увеличение содержания влаги в ней значительно уменьшает выход ацетата алюминия за счет гидролиза и образования основных солей.

Список литературы

1. Beilst т. 2, стр. 114.
2. Wenzel, Gmel Kraut, т. II, часть 2, стр. 251.
3. В.И. Максимов, К.И. Семенов, Т.И. Наумова, А.В. Новоселова. Журн. неорг. хим. т. V, № 3, 558 (1960).
4. D. Shaulfield, J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 1014 (1962).
5. Henstok, Soc. 1342 (1934).
6. А. Адриановский Ж.р. ф.х.о. II, 116 (1879)/
7. J. Appl. Chem. 4, № 4, 397-398 (1954); С.А. 49, 2484 (1955).
8. G.C. Hood, A.J. Ihde, J. Amer. Chem. Soc. 72, 2094 (1950).
9. A. Wacker, Chem. Zbl. II, 808 (1922), Герм. Пат. 344608 от I.V.1929.
10. I. Lösch. Пат. США. 2.141.477. от 9.3. (1937).
11. R. Adams, A. Davidson, Chem. Zbl. 1, 3626 (1937).
12. В Тищенко, В. Киселев, Ж.р.ф. – х.о. 31, 793 (1899).
13. K.C. Pande, R.C. Mehrotra. Zeitsch. Anord. Und Alldem. Chem. 286, № 5-6, 291 (1956).
14. K. Selidman, P. Williams. J. Soc. Chem. Ind; Chem. Zbl. 1, 1010 (1918).
15. T. Hennid. Chem. Zbl. 2, 4161 (1936).
16. U. Funk, J. Schormüller. Z. anorg. Chem. 199, 94 (1931).
17. F. Weinland, Ber. 47, 2756 (1914).
18. S. Uno. Chem. Zbl 1, 1422 (1939).
19. W. Grum. Ann. 89, 156 (1854).
20. H. Ley. Z. Phys. Chem. 30, 245 (1899).
21. E. Späth. Monatsh. Chem. 33, 235 (1912).