Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 3

ХИМИЯ

Действительный член АН Аз.ССР Ю. Г. МАМЕДАЛИЕВ, И. Г. ИСМАИЛЗАДЕ, Ш. МИРЗОЕВА, Т. ЗЕЙНАЛОВА и Х. М. АБДУЛЛАЕВА

НОВЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА ИЗОМЕРОВ ДИАЛКИЛБЕНЗОЛОВ

Близкая температура кипения *о*-, *м*- и *п*-алкилзамещенных бензола является серьезным и почти непреодолимым препятствием в разделении этих изомеров путем фракционированной разгонки. Мало различаются и другие константы этих углеводородов, как, например, удельные веса, показатели преломления, что делает невозможным определение содержания каждого изомера, исходя из аддитивности значений этих величин. По этим причинам, определение положения алкильных групп в алкилзамещенных бензола производится методом химического анализа.

Среди химических методов разделения *о*-, *п*- и *м*-алкилзамещенных бензола наибольшего внимания заслуживают: 1) пербромирование по Густавсону; 2) разделение при помощи сульфатокислот по Н. М. Кижнеру; 3) окисление в фталевые кислоты по Ульману и Юзбашьяну. Из них наиболее употребителен метод, основанный на окислении боковых цепей теми или иными окислителями, в результате чего получаются соответствующие изомеры фталевой кислоты. Далее, исходя из растворимости фталевых кислот в воде, а также и их температур плавления, определяют содержание в смеси отдельных изомеров фталевой кислоты. В отечественной литературе описаны разновидности этого метода, отличающиеся второстепенными деталями ([1–3]).

В методе Норриса и Ваала ([4]), в отличие от предыдущих методов, благодаря предварительному бромированию исходных углеводородов, окисление боковых цепей совершается сравнительно быстро, причем при помощи сублимации отделяется из смеси только *о*-фталевая кислота. Сами авторы отмечают, что остальных двух изомеров фталевой кислоты им разделить не удалось.

Недавно Г. Ходжаев и А. Абрагимов ([5]) предложили способ, включающий аппаратуру для непрерывной промывки продукта окисления алкилбензолов горячей водой и разделение изомеров фталевой кислоты по их растворимости. В основу этого метода положен принцип нерастворимости терефталевой кислоты в воде, нагретой до 70—80°, нерастворимость изофталевой кислоты в холодной воде с температурой 2° и полная растворимость в холодной воде *о*-фталевой кислоты.

Методы разделения фталевых кислот, основанные на различии в растворимости их в горячей и холодной воде, при проверке с чистыми кислотами оказались для точных количественных определений не вполне удовлетворительными. Опытным путем был установлен частичный переход терефталевой кислоты во фракцию изофталевой кислоты и последней во фракцию фталевой кислоты. Проверка точности методов разделения изомеров фталевых кислот по их растворимости в воде была произведена также рентгенографическим анализом ряда образцов изомеров фталевой кислоты, разделенных этим методом. Полученные порошкограммы убедительно показали, что при таком способе разделения в изофталевую кислоту переходит заметное количество терефталевой кислоты, а фракция

о-фталевой кислоты представляет собою смесь *о*- и *м*-изомеров фталевой кислоты (рис. 1 *а*, на вклейке к стр. 516). Таким образом установлено, что метод разделения фталевых кислот, основанный на различии в растворимости этих изомеров, чреват значительной ошибкой.

В связи с этим нами была поставлена задача: произвести анализ диалкилзамещенных бензола рентгенографическим методом путем количественного определения в продукте окисления этих соединений каждого изомера фталевой кислоты. Точность этого метода порядка 4—5%. Кроме того, предлагаемый нами метод избавляет от трудоемкой работы разделения изомеров фталевой кислоты по их растворимости, дающему, к тому же, довольно неточный результат.

В литературе отсутствуют эталонные рентгеновские диффракционные картины изомеров фталевой кислоты. Поэтому все три изомера этой кислоты синтезированы нами, соответственно, из химически чистых 1,2-, 1,3-, 1,4-ксилолов и исследованы методом порошка на железном излучении в камерах с диаметрами 57,3 и 85,88 мм. Полученные порошкограммы (рис. 1, *б, в* и *г*) промерены на компараторе с точностью 0,01 мм, межплоскостные расстояния *d* вычислены по известной формуле Вульфа — Брэгга с учетом поглощения образцом рентгеновских лучей. Результаты расчета приведены в табл. 1.

Таблица 1

№№ линий	1,2-фталевая кислота		1,3-фталевая кислота		1,4-фталевая кислота	
	d, Å	интенсивность	*d*, Å	интенсивность	*d*, Å	интенсивность
1	5,960 β	Слаб.	5,040 β	Слаб.	5,265 β	Слаб.
2	5,960 α	Ср. сильн.	5,040 α	Ср. сильн.	5,265 α	Сильн.
3	4,893 β	Ср. слаб.	3,735 β	Слаб.	4,225	Слаб.
4	4,893 α	Сильн.	3,735 α	Сильн.	3,615 β	„
5	4,275	Ср. сильн.	3,423	Ср. сильн.	3,615 α	Оч. сильн.
6	4,119	„ „	3,242	Сильн.	3,220	„ „
7	3,350 β	Ср. слаб.	2,970	Оч. слаб.	3,055	Слаб.
8	3,350 α	Оч. сильн.	2,970	„ „	2,595	Оч. слаб.
9	2,954	Ср. сильн.	2,494	„ „	2,295	Ср. сильн.
10	2,405	Сильн.	—	—	2,215	„ „
11	—	—	—	—	1,790	Оч. слаб.
12	—	—	—	—	1,530	„ „

На основе полученных эталонных диффракционных картин для всех изомеров фталевой кислоты в пределах чувствительности предлагаемого метода путем микрофотометрирования порошкограмм смеси можно количественно определить каждый изомер фталевой кислоты. Анализ диалкилзамещенных бензола производится нами этим методом, получаются вполне удовлетворительные и достаточно точные результаты. В случае регистрации интенсивности диффракционных линий ионизационным методом точность предлагаемого метода заметно увеличится, а объем работы уменьшится.

Институт нефти
Академии наук Азербайджанской ССР

Поступило
30 X 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Д. Ф. Добрянский, Р. Д. Оболенцев, ЖОХ, 1810 (1938). [2] Г. Н. Маслянский, М. В. Велтистова, ЖОХ, **16**, 2132 (1946). [3] Н. И. Шуйкин и др. Изв. АН СССР, ОХН, **2**, 115 (1951). [4] J. F. Norris, G. T. Vaala, Am. Chem. Soc., **61**, 2131 (1939). [5] Г. Х. Ходжаев, А. П. Ибрагимов, Докл. АН Аз.ССР, № 10, 29 (1952).