

ANALYTICKÁ REKTIFIKÁCIA TECHNICKÉHO TRICHLÓRBENZÉNU SPOJENÁ S IZOLÁCIOU ČISTÝCH IZOMÉROV

M. LIVAŘ, Z. ŠŤOTA

Výskumný ústav agrochemickej technológie v Bratislave-Predmestí

Pri dehydrochlorácii izomérov 1,2,3,4,5,6-hexachlórcyklohexánu sa získa zmes izomérov trichlórbenzénu. O obsahu jednotlivých izomérov v tejto zmesi sú dosiaľ v literatúre určité pochybnosti a rozpory. Príčinou toho je v značnej miere aj podobnosť fyzikálno-chemických konštánt izomérov trichlórbenzénu, ktorá sťažuje vypracovanie spoľahlivej analytickej a vhodnej izolačnej metódy. Z fyzikálno-chemických konštánt väčšie rozdiely pri jednotlivých izoméroch vykazujú iba body topenia:

| | |
|----------------------|---------------|
| 1,3,5-trichlórbenzén | 63,0—63,5 °C, |
| 1,2,4-trichlórbenzén | 16,5—17,0 °C, |
| 1,2,3-trichlórbenzén | 52,0—52,5 °C, |

ďalej dipólové momenty [18, 19, 20, 21], infračervené spektrá [13, 23, 24, 25, 36, 37] a Ramanove spektrá [14, 15, 16, 17]. Iné konštanty, ako napr. body varu:

| | |
|----------------------|-----------------------------|
| 1,3,5-trichlórbenzén | 208,5 °C, |
| 1,2,4-trichlórbenzén | 213,0 °C, |
| 1,2,3-trichlórbenzén | 218—219 °C (pri 760 mm Hg), |

ďalej refrakcie [7b], polarografické polvlnové potenciály [22] a ultrafialové spektrá [9, 10, 11, 12, 50], sú pri jednotlivých izoméroch veľmi podobné.

Trichlórbenzén získaný dehydrochloráciou hexachlórcyklohexánu sa spočiatku považoval iba za 1,2,4-izomér [1, 2, 3, 4, 5], hoci sa robili pokusy dokázať aj prítomnosť ostatných izomérov [6]. To sa podarilo až van der Lindenovi [7, 8], ktorý ako prvý stanovil obsah jednotlivých izomérov termickou analýzou na základe fázového diagramu kvapalina — tuhá fáza, stanoveného pomocou čistých izomérov pripravených jednoznačne prebiehajúcimi syntézami. Jeho metóda sa dosiaľ používa [32]. Dehydrochloráciou rozličných izomérov hexachlórcyklohexánu rozličným spôsobom získal van der Linden [7a] trichlórbenzén o zložení 5,9—10,0 % 1,3,5-izoméru, 75,1—86,8 % 1,2,4-izoméru a 3,2—17,6 % 1,2,3-izoméru.

Na kvalitatívnu analýzu zmesi izomérov trichlórbenzénu sa z chemických metód použila predovšetkým nitrácia [26, 27, 28, 29, 30] a ďalej sulfonácia s nasledujúcou frakčnou kryštalizáciou bárnatých solí kyselín trichlórbenzén-sulfónových [7]. V poslednom čase bola zmes izomérov trichlórbenzénu analyzovaná kvalitatívne aj papierovou chromatografiou [31].

Na kvantitatívnu analýzu tejto zmesi sa okrem termickej analýzy používajú Ramanove spektrá [17] alebo najčastejšie infračervené spektrá [23, 24], a to buď priamo [25, 36], alebo po predchádzajúcom obohatení destiláciou [23, 37].

O tom, že analytiku trichlórbenzénu nemožno dosiaľ považovať za celkom uspokojivú, svedčí niekoľko náhodile vybraných výsledkov analýz trichlórbenzénu pripraveného rovnakým alebo veľmi podobným spôsobom.

Zatiaľ čo Riemschneider [32], rovnako ako van der Linden [7a], zistil v trichlórbenzéne získanom dehydrochloráciou hexachlórcyklohexánu všetky tri izoméry, podľa Gunthera a Blinna [29] obsahuje trichlórbenzén pripravený rovnakým spôsobom prakticky iba 1,2,4-izomér, v ktorom spomínaní autori pripúšťajú iba stopy iných zlúčenín. Podobne aj Bezobrazov a Molčanov [33], ktorí citujú túto prácu [29], uvádzajú na základe vlastných pokusov, že účinkom alkoholického líhu na technický hexachlórcyklohexán vzniká zmes látok obsahujúca ako hlavnú zložku (asi 90 %) 1,2,4-trichlórbenzén [33a]. Na inom mieste tvrdia, že ostatné izoméry trichlórbenzénu možno z technického produktu izolovať rektifikáciou [33b], a ďalej opäť, že by bolo zaujímavé tieto izoméry z technického produktu izolovať [33c]. Akamatsu a Watanabe [34] získali dehydrochloráciou odpadu po izolácii γ -hexachlórcyklohexánu (z najväčšej časti izoméry α a β) 17 N -NaOH po dobu 2 hodín pri 200 °C trichlórbenzén obsahujúci 65–66 % 1,2,4-izoméru a ako zvyšok 1,2,3-izomér a 1,3,5-izomér; Alquist, Wasco a Kauer [35] získali dehydrochloráciou α -hexachlórcyklohexánu za prítomnosti $AlCl_3$ pri teplote 210–220 °C trichlórbenzén o zložení 81–85 % 1,2,4-izoméru, 15–19 % 1,2,3-izoméru, pričom nezistili 1,3,5-izomér. Izoméry β a δ dali podobné výsledky. Nápadný rozdiel v obsahu 1,2,4-izoméru môže byť spôsobený nielen rozličným spôsobom dehydrochlorácie, ale v neposlednom rade aj rôznou spoľahlivosťou analytickej metódy.

Spôľahlivosť a presnosť fyzikálno-chemických metód pri analýze zmesi izomérov trichlórbenzénu by sa podstatne zvýšila, keby sa ternárna zmes rozdelila najprv na binárne zmesi, ktoré sa týmito metódami dajú spoľahlivo analyzovať. Použitie rektifikácie na rozdelenie tejto zmesi skúšal bezvýsledne už van der Linden [7b]; v poslednom čase dosiahli čiastočné rozdelenie Schaeffer, Blaich a Churchill [23].

V tejto práci sa opisuje rektifikácia zmesi izomérov trichlórbenzénu, získanej dehydrochloráciou α a β izoméru hexachlórcyklohexánu na účinnej laboratórnej kolóne (asi 100 TP), pričom sa získali všetky tri izoméry trichlórbenzénu o čistote minimálne 98 %. Účinné rozdelenie zmesi je výhodné preto, že sa uľahčí identifikácia frakcií, spresní a zjednoduší sa ich analýza a súčasne sa získajú čisté izoméry v preparatívnych množstvách.

Experimentálna časť

Všetky body topenia a body varu sú korigované na termodynamickú stupnicu teploty. Body topenia sa stanovovali na Koflerovom bloku v rovnováhe alebo na Beckmannovej kryoskopickej aparátúre obvyklým spôsobom. Teplota sa merala teplomerom deleným na desatiny °C, pričom sa odhadovali stotiny °C.

1. Rektifikačná kolóna

Typ rektifikačnej kolóny sa volil tak, aby vyhovoval súčasne analytickému i preparačnému účelu práce. Rektifikačná trubica o vnútornom priemere 12 mm bola naplnená vo výške 140 cm náplňou z chrómnikových Fenskeho špirálok o vnútornom priemere 1,5 mm (priemer drôtu 0,25 mm). Podľa údajov literatúry [38] má táto náplň umiestená v trubici s vnútorným priemerom 8 mm vo výške 71 cm VETP = 1,3 cm pri prietoku 0,38 ml kondenzátu/min. a zadrži 0,16 ml/TP. Rektifikačná trubica bola umiestená v plášti zo sústredných sklenených trubíc, rozdelenom na 4 úseky, samostatne elektricky vyhrievané. Adiabatický chod kolóny sa v každom úseku indikoval diferenciálnym termočlánkom a kontroloval kontaktným teplomerom umiesteným v plášti. Hlava kolóny, tak isto opatrená vyhrievacím plášťom, bola typu „s úplnou kondenzáciou“ a elektromagneticky ovládaným periodickým odberom kondenzátu. Chladič bol rozdelený na vzdušný a vodný s možnosťou samostatného odberu kondenzátu z vodného chladiča. Teplota v hlave kolóny sa merala termočlánkom Cu-konštantán zapojeným na kompenzačný milivoltmeter. Termočlánok sme kalibrovali in situ pomocou štandardných látok. Varná banka o obsahu 1000 ml opatrená termosifónom, izolovaná Dewarovou nádobou, mala bočný vývod pripojený cez vodný chladič na kontaktný manometer, ktorý cez citlivé relé ovládal elektrické zahrievanie banky.

Rektifikovalo sa za atmosferického tlaku, ktorý sa pohyboval asi pri 750 mm Hg. Účinnosť kolóny sme nestanovili, pretože nebola k dispozícii vhodná testovacia zmes. Zadrž kolóny sme stanovili priamo pri rektifikácii, a to tak, že sme podľa rozloženia teploty v rektifikačnej trubici na začiatku rektifikácie zistili úsek kolóny, obsadený frakciou dichlórbenzénov. Táto frakcia vážila 11,5 g a obsadila polovicu rektifikačnej trubice, včítane hlavy kolóny a vzdušného chladiča. Vodný chladič sa vyplnil nižšie vrúcou frakciou (do 140 °C). Z toho vychádza pre celú kolónu, včítane hlavy a vzdušného chladiča, zadrž ca 23 g dichlórbenzenu alebo trichlórbenzenu (pri prietoku 2,8—3,0 g kondenzátu/min.).

2. Analytické a identifikačné metódy

Na identifikáciu a analýzu rektifikačných frakcií sa použilo stanovenie bodu topenia, a to buď na Koflerovom bloku (1,2,3-trichlórbenzén, 1,3,5-trichlórbenzén a *p*-dichlórbenzén), alebo na kryoskopickom prístroji (1,2,4-trichlórbenzén); frakcie izomérov dichlórbenzenu a binárnu zmes dichlórbenzén, 1,3,5-trichlórbenzén sme analyzovali stanovením chlóru Cariovou metódou. Na stanovenie čistoty frakcií 1,2,3-trichlórbenzenu a 1,3,5-trichlórbenzenu zo zisteného bodu topenia dal sa použiť van der Lindenov diagram [7, 39] závislosti bodu tuhnutia od zloženia binárnych zmesí izomérov trichlórbenzenu, pretože body topenia (tuhnutia) 1,2,3-izomérov a 1,3,5-izomérov, ktoré mal k dispozícii van der Linden, súhlasia s novšími údajmi v literatúre, ako aj s hodnotami získanými v tejto práci po prekryštalovaní 1,2,3-izoméru a 1,3,5-izoméru z rektifikácie. Stanovenie bodu topenia sa zaviedlo namiesto stanovenia bodu tuhnutia, ktoré robil van der Linden, aby sa odstránil vplyv podchladenia na hodnotu bodu tuhnutia. V oblasti čistého 1,2,3-izoméru a 1,3,5-izoméru nebol prakticky nijaký rozdiel medzi hodnotou

bodú tuhnutia a bodú topenia. Pri binárnych zmesiach 1,3,5-trichlórbenzénu a 1,2,4-trichlórbenzénu stanovoval sa obsah 1,3,5-izoméru aj kryoskopickou metódou, čím sa vykonala kontrola.

Pretože sa pri rektifikácii získal 1,2,4-trichlórbenzén s bodom topenia 17,30 °C (bod tuhnutia 17,15 °C), teda vyšším, ako mal van der Linden (bod tuhnutia 16,6 °C), nedal sa na stanovenie čistoty frakcií 1,2,4-trichlórbenzénu použiť van der Lindenov diagram. Pomocou štandardu 1,2,4-trichlórbenzénu s bodom topenia 17,30 °C a štandardu 1,2,3-trichlórbenzénu s bodom topenia 52,3 °C stanovila sa preto závislosť bodu topenia od zloženia zmesi týchto izomérov v oblasti 84–100 % 1,2,4-izoméru, znázornená na diagrame 1.

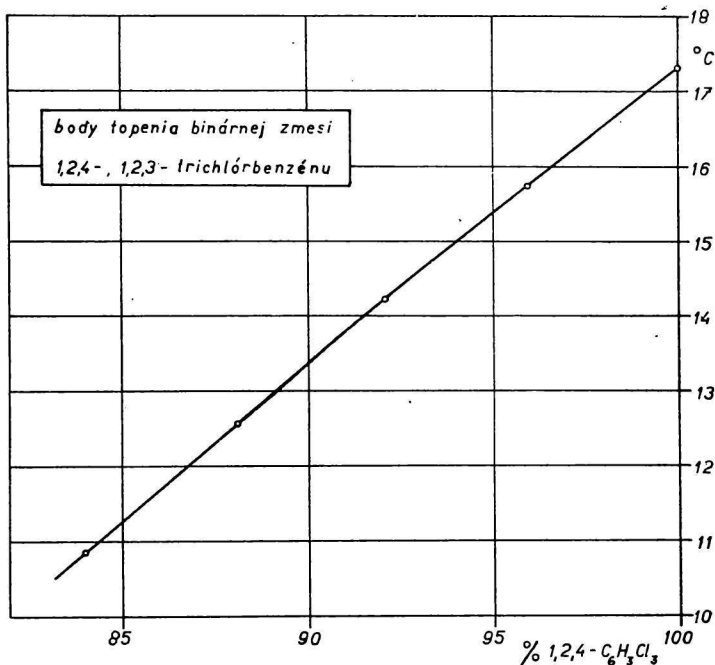


Diagram 1.

Táto závislosť platí aj pre binárnu zmes 1,3,5-trichlórbenzénu, 1,2,4-trichlórbenzénu a ternárnu zmes 1,2,3-trichlórbenzénu, 1,3,5-trichlórbenzénu a 1,2,4-trichlórbenzénu, pretože zníženie bodu topenia závisí pri rovnakom váhovom pomere iba od molekulovej váhy pridanej látky. Diagram 1 sa použil na stanovenie obsahu 1,2,4-izoméru v rektifikačných frakciách a ako podklad pre kryoskopickú metódu.

Obsah 1,2,4-trichlórbenzénu vo frakciách (binárnych zmesiach), ktoré ho obsahovali menej ako 84 váhových percent, stanovil sa tak, že k „a“ gramom vzorky sa pridalo toľko („b“) gramov štandardu 1,2,4-trichlórbenzénu, aby jeho obsah stúpil nad 84 %. Stanovil sa bod topenia a na diagrame 1 sa zistilo váhové percento 1,2,4-izoméru v tejto zmesi „y“. Z toho pre váhové percentá 1,2,4-izoméru v pôvodnej vzorke „x“ platí:

$$x = y - (100 - y) \cdot b/a.$$

Kryoskopickú metódu možno použiť aj na stanovenie obsahu 1,2,4-izoméru v ternárnej zmesi, pokiaľ táto neobsahuje iné látky ako trichlórbenzén v značnejších množstvách.

3. Surovina na rektifikáciu

Surovinou na rektifikáciu bol technický trichlórbenzén, pripravený dehydrochloráciou izomérov hexachlórcyklohexánu, odpadajúcich pri izolácii γ -hexachlórcyklohexánu, vodným NaOH pri 200 °C za tlaku. Zmes izomérov hexachlórcyklohexánu použitá pri dehydrochlorácii mala podľa chromatografickej analýzy toto zloženie:

| | |
|---------------------------------------|---------|
| $\alpha + \beta$ -hexachlórcyklohexán | 94,50 % |
| γ -hexachlórcyklohexán | 0,98 % |
| δ -hexachlórcyklohexán | 1,55 % |
| heptachlórcyklohexán | 1,05 % |
| chromatografické medzifrakcie | |
| a iné látky | 1,32 % |
| | <hr/> |
| | 99,40 % |

Technický trichlórbenzén sme pred rektifikáciou vysušili kyslíčnikom vápenatým.

4. Pracovný postup

Pri rektifikácii sa kolóna pracujúca adiabaticky najprv 6 krát po sebe zahltala tak, aby kvapalina vyplnila takmer celý voľný priestor náplne a v hlave vystúpila až po odberovú kapiláru a aby pri vypúšťaní kvapaliny z kolóny neprestal reflux v hlave kolóny. Po zahľtení sa nastavil tlak na kontaktnom manometri tak, aby sa dosiahol žiadaný prietok (2,8—3,0 g/min.) a ponechal sa úplný reflux asi 20 hodín, aby sa ustálila rovnováha. Ako prvá frakcia sa odobral kondenzát z vodného chladiča, obsahujúci látky s bodom varu nižším ako asi 140 °C, čím sa odstránili ťažkosti spôsobené prítomnosťou stôp vody vo vzorke a v aparatúre. Po nastavení refluxného pomeru začalo sa s odberom frakcií. Aby sa zvýšila čistota frakcie 1,3,5-trichlórbenzénu, nastavil sa pred jej odberom úplný reflux po dobu 20½ hod. Na konci rektifikácie nastal pokles teploty v hlave kolóny vplyvom chlorovodíka a 1,2,4-trichlórbenzénu. Tieto produkty vznikali pri vyššej teplote a malom objeme kvapaliny vo varnej banke rozkladom nezreagovaných izomérov hexachlórcyklohexánu prítomných vo vzorke (asi 1 %). Rektifikácia sa zastavila a dynamická zádrž stiekla do banky. Rektifikačná trubica a varná banka sa kvantitatívne vypláchli acetónom, ktorý sa odparil za vakuu, a destilačný zvyšok sa zväžil. Obsah 1,2,3-trichlórbenzénu vo zvyšku sa približne zistil na základe znalosti zádrže kolóny a z údajov teploty rektifikačnej trubice pred koncom destilácie, keďže medzi 1,2,3-trichlórbenzénom a za ním nasledujúcim 1,2,4,5-tetrachlórbenzénom (b. v. 243—246 °C [49]) bolo ostré rozhranie v teplote rektifikačnej trubice.

5. Súhrn experimentálnych údajov a výsledkov z rektifikácie

Rektifikovalo sa pri týchto experimentálnych podmienkach:

| | |
|--------------------|-----------------|
| vsádzka | 1000 g suroviny |
| zahlcovanie kolóny | 6 krát zahľtená |
| úplný reflux | 20 hodín |

| | |
|--------------|--|
| prietok | 2,8—3,0 g kondenzátu v hlave za jednu minútu |
| tlak | atmosferický, mierne kolísal asi pri 750 mm Hg |
| tlakový spád | 16,4 cm vodného stĺpca |
| zádrž kolóny | 23 g dichlórbenzénu alebo trichlórbenzénu |
| celková doba | 225 hodín 20 minút, včítane úplného refluxu |

Prehľad o odbere frakcií pri rektifikácii a o výsledkoch ich analýzy podáva tab. 1 a diagram 2.

Tab. 1. Odber a analýza frakcií

| číslo frakcie | oddestilované (váhové %) | refluxný pomer | teplota °C pri 750 mm Hg | bod topenia °C | analýza | | poznámka |
|---------------|--------------------------|----------------|--------------------------|----------------|---------|---|----------|
| | | | | | % | látky | |
| 1 | 0,52 | ∞ | 149,4 | — | — | — | a |
| 2 | 0,80 | 46,4 | 173,7 | — | — | — | b |
| 3 | 0,92 | 46,4 | 175,0 | 53,2 | — | <i>p</i> -C ₆ H ₄ Cl ₂ | c |
| 4 | 1,31 | 46,4 | 178,1 | — | — | C ₆ H ₄ Cl ₂ | d |
| 5 | 1,46 | 46,4 | 180,0 | — | — | <i>o</i> -C ₆ H ₄ Cl ₂ | d |
| — | — | ∞ | — | — | — | — | e |
| 6 | 1,88 | 46,4 | 206,5 | — | 41,0 | 1,3,5-C ₆ H ₃ Cl ₃ | f |
| 7 | 1,99 | 46,4 | 207,3 | 61,5 | 98,0 | 1,3,5-C ₆ H ₃ Cl ₃ | g |
| 8 | 2,25 | 46,4 | 209,2 | 50,0 | 78,6 | 1,3,5-C ₆ H ₃ Cl ₃ | h |
| 9 | 2,57 | 46,4 | 211,0 | 28,2 | 50,0 | 1,3,5-C ₆ H ₃ Cl ₃ | i |
| 10 | 3,10 | 46,4 | 212,2 | — | 81,8 | 1,2,4-C ₆ H ₃ Cl ₃ | j |
| 11 | 4,36 | 46,4 | 212,8 | 15,54 | 95,4 | 1,2,4-C ₆ H ₃ Cl ₃ | k |
| 12 | 5,68 | 46,4 | 212,9 | 16,27 | 97,3 | 1,2,4-C ₆ H ₃ Cl ₃ | k |
| 13 | 6,92 | 46,4 | 212,8 | 16,47 | 97,8 | 1,2,4-C ₆ H ₃ Cl ₃ | k |
| 14 | 8,76 | 46,4 | 213,0 | 16,63 | 98,3 | 1,2,4-C ₆ H ₃ Cl ₃ | k |
| 15 | 10,68 | 46,4 | 212,8 | 16,88 | 98,8 | 1,2,4-C ₆ H ₃ Cl ₃ | k |
| 16 | 16,37 | 46,4 | 212,8 | 17,05 | 99,3 | 1,2,4-C ₆ H ₃ Cl ₃ | k |
| 17 | 17,75 | 46,4 | 212,8 | 17,20 | 99,7 | 1,2,4-C ₆ H ₃ Cl ₃ | k |
| 18 | 25,67 | 46,4 | 212,9 | 17,20 | 99,7 | 1,2,4-C ₆ H ₃ Cl ₃ | k |
| 19 | 40,74 | 23,3 | 213,0 | 17,27 | 99,9 | 1,2,4-C ₆ H ₃ Cl ₃ | k, l |
| 20 | 57,04 | 23,3 | 213,0 | 17,15 | 99,6 | 1,2,4-C ₆ H ₃ Cl ₃ | k |
| 21 | 71,00 | 23,3 | 213,1 | 17,19 | 99,7 | 1,2,4-C ₆ H ₃ Cl ₃ | k |
| 22 | 75,02 | 23,3 | 213,1 | 16,95 | 99,1 | 1,2,4-C ₆ H ₃ Cl ₃ | k |
| 23 | 77,11 | 23,3 | 217,7 | 11,48 | 85,3 | 1,2,4-C ₆ H ₃ Cl ₃ | m |
| 24 | 79,90 | 23,3 | 220,4 | 49,8 | 94,5 | 1,2,3-C ₆ H ₃ Cl ₃ | g |
| 25 | 83,46 | 23,3 | 220,5 | 51,0 | 97,0 | 1,2,3-C ₆ H ₃ Cl ₃ | g |
| 26 | 94,28 | 23,3 | 209,6 | 52,0 | 99,3 | 1,2,3-C ₆ H ₃ Cl ₃ | g, n |
| zvyšok | 97,80 | — | — | — | — | — | o |
| straty | 100,00 | — | — | — | — | — | — |

Poznámky:

Údaj teploty platí pre čas na konci odberu frakcie, je korigovaný na 750 mm Hg pomocou hodnôt uvedených v poznámke k tab. 2.

- a = odber z vodného chladiča na konci úplného refluxu
 b = refluxný pomer meraný priamo, teoreticky 45,7
 c = bod topenia po odsatí kvapaliny
 d = zmes izomérov, prevažne o-, % Cl 47,78, teória 48,24 % Cl
 e = úplný reflux nastavený na 20 1/2 hcd.
 f = binárna zmes C₆H₄Cl₂, 1,3,5-C₆H₃Cl₃; % Cl 52,49; odpovedá 41 % C₆H₃Cl₃
 g = bod topenia Kofler, % stanovené z bodu topenia
 h = bod topenia Kofler, % stanovené kryoskopicky, % z bodu topenia 78,2 %
 1,3,5-izoméru
 i = bod topenia Kofler, % stanovené kryoskopicky, % z bodu topenia 49,2 %
 1,3,5-izoméru
 j = % stanovené kryoskopicky
 k = bod topenia na kryoskopickom prístroji, % stanovené z bodu topenia
 l = refluxný pomer meraný priamo, teória 23,6
 m = bod topenia na kryoskopickom prístroji, % stanovené kryoskopickou metódou,
 % z bodu topenia 85,5 % 1,2,4-izoméru
 n = do 93,0 % destilátu, bod varu 220,5 °C
 o = zmes 1,2,3-trichlórbenzénu, tetrachlórbenzénu a hexachlórcyklohexánu; 1,2,3-
 -trichlórbenzén vyplnil 5/8 rektifikačnej trubice

Aby sa spoľahlivo overilo, že frakcie číslo 7, 19 a 26 sú 1,3,5-trichlórbenzén, 1,2,4-trichlórbenzén a 1,2,3-trichlórbenzén, a aby sa získali čisté izoméry ako štandardy pre analýzu, frakcie 7 a 26 sa podrobili opakovanej frakčnej kryštalizácii z metylalkoholu a spojené frakcie 16—21 (s bodom topenia nad 17,00 °C) rektifikácii na opísanom zariadení s refluxným pomerom 23,3. Získali sme:

- 1,3,5-trichlórbenzén s bodom topenia 62,5 °C
 1,2,4-trichlórbenzén s bodom topenia 17,30 °C
 1,2,3-trichlórbenzén s bodom topenia 52,3 °C

Pretože body varu frakcií 7, 19 a 26 namerané pri rektifikácii sa odchyľujú od údajov v literatúre [44], najmä pri frakcii 26 (1,2,3-trichlórbenzén), vykonalo sa na kontrolu dynamické stanovenie bodu varu podľa Berthelota pomocou ortuťového teplomerového normálu. Bod varu sa stanovoval pri všetkých troch izoméroch za presne rovnakých podmienok pri tlaku 750 mm Hg. Zistili sa tieto hodnoty:

| látka | bod topenia °C | bod varu °C (750 mm Hg) |
|----------------------|----------------|-------------------------|
| 1,3,5-trichlórbenzén | 63,0 | 207,9 _s |
| 1,2,4-trichlórbenzén | 17,30 | 212,9 _s |
| 1,2,3-trichlórbenzén | 52,3 | 220,3 _s |

Pri stanovení sa použili 1,2,3-izomér a 1,2,4-izomér pripravené prečistením rektifikačných frakcií a 1,3,5-izomér pripravený synteticky, keďže množstvo získané pri rektifikácii nestačilo.

6. Príprava izomérov trichlórbenzénu jednoznačne prebiehajúcimi syntézami

Aby sa nadobudla úplná istota o čistote izomérov trichlórbenzénu pripravených rektifikáciou a aby sa súčasne získalo väčšie množstvo čistého 1,3,5-trichlórbenzénu na stanovenie bodu varu, boli všetky tri izoméry trichlórbenzénu pripravené aj jednoznačne prebiehajúcimi syntézami.

1,2,4-Trichlórbenzén sa pripravil [40, 7] nitráciou *p*-dichlórbenzénu a nasledujúcou redukcíou na 2,5-dichlóranilín, ktorý sa previedol na 1,2,4-trichlórbenzén. Po rektifikácii na kolóne o účinnosti asi 30 TP mal bod topenia 17,21 °C.

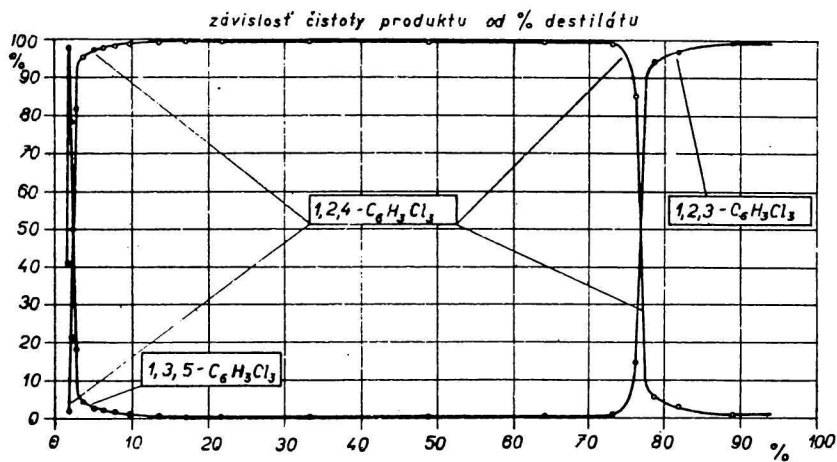
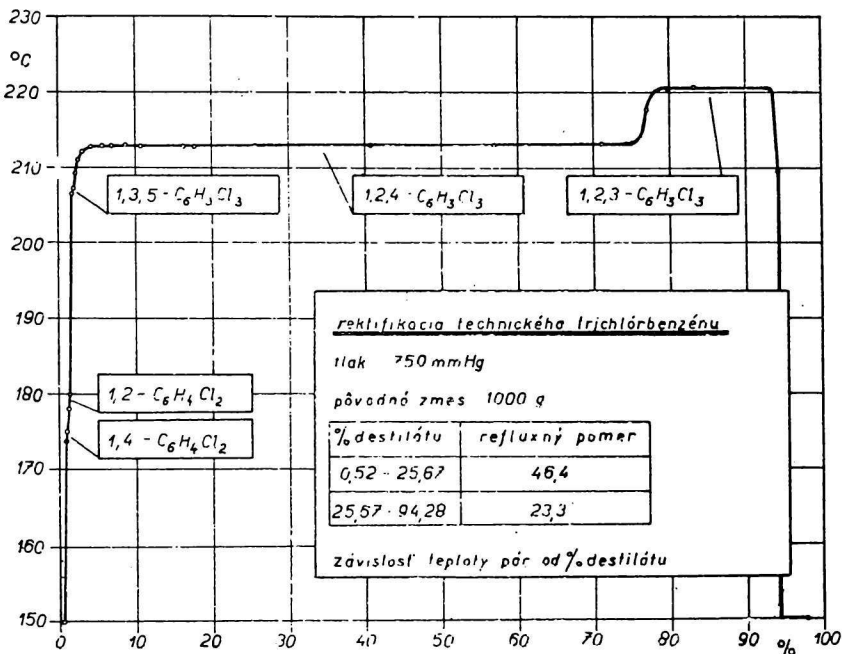


Diagram 2.

1,2,3-Trichlórbenzén sa pripravil [7] z *p*-nitranilínu cez 2,6-dichlór-4-nitranilín preveđením na 3,4,5-trichlórnitrobenzén, ktorý po redukcii a eliminácii aminoskupiny dal 1,2,3-trichlórbenzén. Po opakovanej frakčnej kryštalizácii z metylalkoholu mal bod topenia 52,5 °C.

1,3,5-Trichlórbenzén sa získal [7] z 2,6-dichlór-4-nitranilínu elimináciou aminoskupiny, redukciiu nitroskupiny a náhradou aminoskupiny chlóróm. Oveľa ľahšie sa pripravil

elimináciou aminoskupiny z 2,4,6-trichlóranilínu [41, 42] pripraveného priamou chloráciou anilínu v tetrachlórmetháne pri 20 °C, ako nezávisle uvádzajú Orloff a Napolitano [43]. Po opakovanej frakčnej kryštalizácii z metylalkoholu mal bod topenia 63,0 °C.

Výsledky experimentálnej práce

1. Analytické výsledky

a) Kvalitatívne výsledky

Prehľad o látkach, ktoré sa v analyzovanom trichlórbenzéne rektifikáciou zistili a identifikovali, ako vyplýva z porovnania tab. 1 a diagramu 2 s údajmi v literatúre, podáva tab. 2.

Tabuľka 2

| látka | prítomná vo frakcii | najviac vo frakcii | stanovený | | | | literatúra [44] | |
|---|---------------------|--------------------|----------------|---------------|----------------|--------------------|-----------------|-------------|
| | | | bod topenia °C | | bod varu °C | | bod topenia °C | bod varu °C |
| | | | frakcie | po prečistení | frakcie | po prečistení | | |
| prchavejšie ako C ₆ H ₄ Cl ₂ | 1 | — | — | — | — | — | — | — |
| <i>m</i> -C ₆ H ₄ Cl ₂ | 2—4 | — | — | — | — | — | —24,2 | 172,4 |
| <i>p</i> -C ₆ H ₄ Cl ₂ | 2—4 | 3 | 53,2 | — | 173,7 až 175,0 | — | 53,0 | 173,3 |
| <i>o</i> -C ₆ H ₄ Cl ₂ | 4—6 | 5 | — | — | 178,1 až 180,0 | — | —17,6 | 178,4 |
| 1,3,5-C ₆ H ₃ Cl ₃ | 6—19 | 7 | 61,5 | 62,5 | 207,3 | — | 63,5 | 207,9 |
| 1,2,4-C ₆ H ₃ Cl ₃ | 7—26 | 19 | 17,27 | 17,30 | 213,0 | 212,9 _s | 17,0 | 212,5 |
| 1,2,3-C ₆ H ₃ Cl ₃ | 20—26 | 26 | 52,0 | 52,3 | 220,5 | 220,3 _s | 52,5 | 218,0 |
| C ₆ H ₂ Cl ₄ | zvyšok | — | — | — | — | — | — | — |
| C ₆ H ₆ Cl ₆ | zvyšok | — | — | — | — | — | — | — |

Poznámka:

Body varu boli stanovené pri tlaku 750 mm Hg. Údaje z literatúry boli na tlak 750 mm Hg prepočítané pomocou hodnôt $\Delta t/\Delta p$ takto: dichlórbenzény podľa hodnoty pre *o*-dichlórbenzén 0,57 °C/10 mm Hg [45], trichlórbenzény podľa hodnoty 0,54—0,55 °C/10 mm Hg (vypočítané z údajov [44]).

b) Kvantitatívne výsledky

Z destilačnej krivky a z výsledkov analýzy frakcií sa zloženie analyzovaného trichlórbenzénu vypočítalo takto:

Z inflexných bodov na destilačnej krivke (diagram 2) sa stanovil obsah týchto látok: prchavejšie ako dichlórbenzén (voda, benzén, chlórbenzén), dichlórbenzény spolu, 1,3,5-trichlórbenzén a 1,2,4-trichlórbenzén spolu, 1,2,3-trichlórbenzén okrem časti prítomnej v destilačnom zvyšku a zvyšok. Z výsledku analýzy frakcií 6—19 sa určil obsah 1,3,5-trichlórbenzénu; obsah 1,2,3-izoméru vo zvyšku sa pripočítal k obsahu nájdenému pri rektifikácii. Napokon sa rozpočítali straty rovnomerne na všetky frakcie. Obsah 1,3,5-

-trichlórbenzénu vo frakcii 6—19 bol 0,99 váhových percent vsádzky. Obsah 1,2,3-trichlórbenzénu vo zvyšku bol (5/8 zádrže) 1,44 váhových percent vsádzky.

Prehľad o výpočte podáva tab. 3.

Tabuľka 3

| látky | váhové percento vsádzky | | | | |
|------------------------------------|-------------------------|--------|--------|--------|--------|
| | A | B | C | D | E |
| prchavejšie ako $C_6H_4Cl_2$ | 0,52 | 0,52 | 0,53 | 0,51 | 0,52 |
| dichlórbenzény | 1,15 | 1,15 | 1,18 | 1,33 | 1,25 |
| 1,3,5-, 1,2,4- $C_6H_3Cl_3$ | 75,33 | — | — | — | — |
| 1,3,5- $C_6H_3Cl_3$ | — | 0,99 | 1,02 | 1,05 | 1,04 |
| 1,2,4- $C_6H_3Cl_3$ | — | 74,34 | 76,01 | 76,14 | 76,07 |
| 1,2,3- $C_6H_3Cl_3$ z rektifikácie | 17,28 | — | — | — | — |
| 1,2,3- $C_6H_3Cl_3$ spolu | — | 18,72 | 19,13 | 18,84 | 18,99 |
| zvyšok | 3,52 | 2,08 | 2,13 | 2,13 | 2,13 |
| strata | 2,20 | 2,20 | — | — | — |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Vysvetlivky:

A = zistené z destilačnej krivky

B = po stanovení 1,3,5- $C_6H_3Cl_3$ a 1,2,3- $C_6H_3Cl_3$ vo zvyšku

C = po rozpočítaní strát na všetky frakcie

D = výsledky z paralelnej rektifikácie získané rovnakým spôsobom

E = priemer hodnôt zo stĺpcov C a D

Kryoskopickou metódou sa v analyzovanej surovine zistilo 75,3 % 1,2,4-trichlórbenzénu.

Z hodnôt uvedených v stĺpci E vyplýva, že analyzovaný trichlórbenzén obsahoval 96,10 % izomérov trichlórbenzénu, pričom ich pomer je:

| | |
|----------|-----------------------|
| 1,08 % | 1,3,5-trichlórbenzénu |
| 79,16 % | 1,2,4-trichlórbenzénu |
| 19,76 % | 1,2,3-trichlórbenzénu |
| <hr/> | |
| 100,00 % | |

2. Preparatívne výsledky

Rektifikáciou a jednoznačne prebiehajúcimi syntézami boli pripravené všetky tri izoméry trichlórbenzénu, ktorých body topenia a body varu v porovnaní s údajmi v literatúre podáva tab. 4.

Tabuľka 4

| C ₆ H ₃ Cl ₃ | získaný rektifikáciou | | pripravený synteticky | literatúra | |
|---|--------------------------|--------|-----------------------|------------|--|
| | | priamo | | | po prečistení |
| 1,3,5- | body topenia °C | 61,5 | 62,5 | 63,0 | 63 [46, 47]; 63,4 kor. [48]; 63,5 [49] |
| 1,2,4- | | 17,27 | 17,30 | 17,21 | 16,5 [18]; 17 [2, 11, 47, 50, 51] |
| 1,2,3- | | 52,0 | 52,3 | 52,5 | 52 [47, 50]; 52,5 [20] |
| 1,3,5- | body varu °C (760 mm Hg) | 207,8* | — | 208,5 | 208,4 [52]; 208,5 [47, 50] |
| 1,2,4- | | 213,5 | 213,5 | — | 213 [47, 49, 50, 53] |
| 1,2,3- | | 221,0 | 220,9 | — | 218—219 [49]; 219 [47] |

Poznámky:

Experimentálne hodnoty bodov varu boli na tlak 760 mm Hg prepočítané pomocou údajov uvedených v poznámke k tab. 2.

*Uvedená hodnota nie je spoľahlivá, pretože na destilačnej krivke nenastalo značnejšie zdržanie pre malý obsah 1,3,5-trichlórbenzénu vo vzorke.

Ďakujeme inž. dr. R. Smržovi, laureátovi štátnej ceny, za podnet k tejto práci, za cenné rady a kritické pripomienky poskytované počas práce, J. Krskovi za stanovenie obsahu Cl, inž. V. Bátorovi za chromatografickú analýzu a G. Jurkovičovi za presné sklárské práce.

Súhrn

Opisuje sa analytická rektifikácia technického trichlórbenzénu na účinnej kolóne (asi 100 TP) s náplňou Fenskeho špirálok. Trichlórbenzén získaný dehydrochloráciou zmesi izomérov 1,2,3,4,5,6-hexachlórčyklohexánu, odpadajúcej pri izolácii γ -hexachlórčyklohexánu (o zložení 94,50 % $\alpha + \beta$ -hexachlórčyklohexánu, 0,98 % γ -hexachlórčyklohexánu a 1,55 % δ -hexachlórčyklohexánu), vodným roztokom NaOH pri 200 °C za tlaku obsahuje podľa rektifikačnej analýzy 96,10 % izomérov trichlórbenzénu, pričom ich pomer je 1,08 % 1,3,5-izoméru, 79,16 % 1,2,4-izoméru a 19,76 % 1,2,3-izoméru.

Rektifikáciou sa izolovali všetky tri izoméry o čistote minimálne 98 %, z toho 1,2,4-izomér s bodom topenia 17,30 °C. Bod varu 1,2,3-izoméru sa i pri opakovanom stanovení dvoma rozličnými metódami zistil 220,9 °C pri 760 mm Hg, teda vyšší, ako sa uvádza v literatúre, hoci jeho bod topenia (52,5 °C) súhlasil presne s literatúrou. Tým sa vysvetľuje, že oddeľovanie zmesi 1,2,4-

-trichlórbenzénu a 1,2,3-trichlórbenzénu rektifikáciou je ľahšie, ako sa dalo očakávať podľa bodov varu uvedených v literatúre. Body topenia látok získaných rektifikáciou a látok pripravených jednoznačne prebiehajúcimi syntézami veľmi dobre súhlasia.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ РЕКТИФИКАЦИЯ ТЕХНИЧЕСКОГО ТРИХЛОРБЕНЗОЛА В СОЕДИНЕНИИ С ИЗОЛЯЦИЕЙ ЧИСТЫХ ИЗОМЕРОВ

М. ЛИВАРЖ, З. ШТЕТА

Исследовательский институт агрохимической технологии в Братиславе-Предместье

Выводы

Описывается аналитическая реktификация технического трихлорбензола на эффективной колонне (приблизительно 100 TP) с насадкой спиралью Фенского. Трихлорбензол, полученный дегидрохлорацией смеси изомеров 1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексана отходящей при изоляции γ -гексахлорциклогексана (состава 94,50 % $\alpha + \beta$ -, 0,98 % γ -, 1,55 % δ -гексахлорциклогексана) водным раствором едкого натра при 200 °C под давлением, содержит по данным реktификационной анализы 96,10 % изомеров трихлорбензола, отношение изомеров следующее: 1,08 % 1,3,5-изомера, 79,16 % 1,2,4-изомера и 19,76 % 1,2,3-изомера.

Реktификацией изолировались все три изомера в чистоте не меньше 98 %, при этом 1,2,4-изомера с точкой кипения 17,30 °C. Точка кипения 1,2,3-изомера и при повторном определении двумя различными методами была 220,9 °C при 760 мм Hg, следовательно, выше по сравнению с литературными данными, хотя его точка плавления (52,5 °C) совпадает точно с литературными данными. Этим объясняется, что разделение смеси 1,2,4-, 1,2,3-трихлорбензолов происходит легче, как было можно ожидать по литературным данным точек кипения. Точки плавления веществ, полученных реktификацией и веществ приготовленных синтeзами, в результате которых образуется только один из изомеров, очень хорошо совпадают.

- Поступило в редакцию 19. V. 1955 г.

ANALYTISCHE REKTIFIKATION TECHNISCHEM TRICHLORBENZOLS, VERBUNDEN MIT ISOLIERUNG DER REINEN ISOMEREN

М. ЛИВАŘ, З. ŠЎОТА

Forschungsinstitut für agrochemische Technologie in Bratislava-Predmestie

Zusammenfassung

Es wird die analytische Rektifikation technischen Trichlorbenzols auf einer mit Fenske-Spiralen angefüllten Laboratoriums-Rektifikationskolonne (mit etwa 100 TB) beschrieben. Das durch Dehydrochlorierung des Isomerengemischs von 1,2,3,4,5,6-Hexachlorcyclohexan, welches bei der Isolierung des γ -Hexachlorcyclohexans (in einer Zusammensetzung von 94,50 % $\alpha + \beta$ -, 0,98 % γ -, 1,55 % δ -Hexachlorcyclohexan) anfällt, mittels wässriger NaOH bei 200 °C unter Druck gewonnene techn. Trichlorbenzol enthält nach der Rektifikationsanalyse 96,10 % Isomere des Trichlorbenzols, u. zw. in einem Verhältnis von 1,08 % 1,3,5-, 79,16 % 1,2,4- und 19,76 % 1,2,3-Isomer.

Durch Rektifikation wurden alle drei Isomeren in einer Reinheit von minim. 98 % isoliert, darunter das 1,2,4-Isomer mit einem Schmelzpunkt von 17,30 °C. Der Siedepunkt des 1,2,3-Isomeren wurde auch bei wiederholter Bestimmung mittels zwei verschiedenen Methoden mit 220,9 °C bei 760 mm Hg gefunden, also höher, als in der Literatur angeführt ist, wenn auch der Schmelzpunkt dieses Isomeren (52,5 °C) genau mit den Literaturangaben übereinstimmt. Damit erklärt sich der Umstand, dass die Trennung des Gemisches 1,2,4- und 1,2,3-Trichlorbenzols leichter vor sich geht, als nach den Literaturangaben über die Siedepunkte zu erwarten wäre. Die Schmelzpunkte der durch Rektifikation einerseits und durch eindeutig verlaufende Synthesen andererseits gewonnenen Stoffe stimmen sehr gut überein.

In die Redaktion eingelangt den 19. V. 1955

LITERATÚRA

1. Lesimple, Ann. 137, 123 (1866). 2. Jungfleisch E., Ann. Chim. Phys. (4) 15, 264, 270 (1868). 3. Heys, Z. 1871, 293. 4. Meunier F., Ann. Chim. Phys. (6) 10, 229, 239, 240, 260 (1887). 5. Matthews F. E., J. chem. Soc. (London) 59, 168—170 (1891). 6. Matthews F. E., P. Ch. S. No 185, 232 (1897). 7. van der Linden T., Ber. 45, 231—247 (1912); 7a: s. 240; 7b: s. 245. 8. van der Linden T., Kon. Akad. Wet. Amsterdam 18, 751 (1910); Rec. Trav. chim. 30, 314 (1911). 9. Conrad-Billroth H., Z. phys. Chem. B 19, 76 (1932). 10. Wolf K. L., Strasser O., Z. phys. Chem. B 21, 389 (1933).
11. Kohn H., Sponer H., J. Optical Soc. Am. 39, 75 (1949). 12. Sponer H., Hall M. B., článok *Contributions a l'Étude de la Structure Moléculaire v diele Volume commémoratif Victor Henri* (Liège 1947—1948). 13. Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte u. Funktionen*, Berlin 1951. 14. Morris Ch. S., Phys. Rev. (2) 38, 141—146 (1931). 15. Dadieu A., Pongratz A., Kohlrausch K. W. F., Monatsh. Chem. 61, 426—41 (1932). 16. Murray J. W., Andrews D. H., J. chem. Phys. 2, 119—124 (1934). 17. Luther H., Koelbel H., Ruschenburg E., Lampe F., Z. Naturforsch. 4b, 133—138 (1949). 18. Hassel O., Naeshagen E., Z. phys. Chem. B 12, 79—88 (1931). 19. Tiganik L., Z. phys. Chem. B 13, 425—461 (1931). 20. Ketelaar J. A. A., Rec. Trav. chim. 59, 757—760 (1940).
21. Emeléus H. J., Miall S., Chemistry Industry 56, 33—38 (1937). 22. Levin E. S., Fodiman Z. J., Ž. fyz. Chim. XXVIII, 4, 601—612 (1954). 23. Schaeffer B. B., Blaich M. C., Churchill J. W., J. org. Chem. 10, 1646—1651 (1954). 24. Calingaert G. a spol., J. am. chem. Soc. 73, 5224—5229 (1951). 25. Kauer K. C., du Vall R. B., Alquist F. N., Ind. Eng. Chem., ind. Ed. 39, 1335—1338 (1947). 26. Riemschneider R., Ottman G., Z. Naturforsch. 5b, 307—311 (1950). 27. Jaunin R., Germano A., Helv. chim. Acta 35, 392—396 (1952). 28. Klosa J., Pharmazie 8, č. 7, 582—583 (1953). 29. Gunther F. A., Blinn R. C., J. am. chem. Soc. 69, 1215 (1947). 30. Huntress E. H., Carten F. H., J. am. chem. Soc. 62, 511 (1940).
31. O'Colla P., O'Sullivan J., J. chem. Soc. (London) 1954, 3735—3737. 32. Riemschneider R., Z. Naturforsch. 7b, 125 (1952). 33. Bezobrazov Ju. N., Molčanov A. V., *Geksachloran*, Moskva 1949; 33a: s. 22; 33b: s. 77; 33c: s. 85. 34. Akamatsu M., Watanabe K., Botyu Kagaku 16, 90—96 (1951); Chem. Abstr. 45, 10471 a. 35. Alquist F. N., Wasco J. L., Kauer K. C., USP 2 569 441 (1951); ref. Chem. Abstr. 46, 4567 d. 36. Hughes E. D., Ingold C. K., Pasternak R., J. chem. Soc. (London) 1953, 3832—3839; ref. Chem. Abstr. 49, 1532 b. 37. Humphreys D. D., USP 2 662 924 (1953); ref. Chem. Abstr. 49, 1790 b. 38. Whitmore F. C. a spol., J. am. chem. Soc. 62, 795 (1940). 39. In-

ternational Critical Tables 4, New York 1926, 167. 40. Fierz-David H. E., Blangey L., *Grundlegende Operationen der Farbenchemie*, Wien 1946, 104—105.

41. Montagne, *Rec. Trav. chim.* *21*, 384 (1902). 42. Holleman A. F., v. d. Hoeven C., *Rec. Trav. chim.* *39*, 738 (1920). 43. Orloff H. D., Napolitano J. P., USP 2 675 409 (1954); *Chem. Abstr.* *49*, 1791 h. 44. Stüll D., *Ind. Eng. Chem., ind. Ed.* *39*, 517—550 (1947). 45. Timmermans J., *Physico-chemical Constants of Pure Organic Compounds*, Amsterdam 1950, 292. 46. Holleman A. F., *Rec. Trav. chim.* *37*, 198 (1918). 47. Cameron G. R. a spol., *J. Path. Bact.* *44*, 281-296 (1937). 48. Körner, *Gazz. chim. ital.* *4*, 412 (1874). 49. Beilstein F., Kurbatov A., *Ann.* *192*, 230—237 (1878). 50. Spöner H., *Chem. Revs.* *41*, 281 (1947). 51. Mouneyrat A., Pouret Ch., *C. r. Acad. Sci.* *127*, 1028 (1898). 52. Lecat M., *Ann. Soc. sci. Bruxelles, B* *49*, 111 (1929). 53. Chattaway F. D., Garton C. G., Parkes G. D., *J. chem. Soc. (London)* *125*, 1985 (1924).

Došlo do redakcie 19. V. 1955