

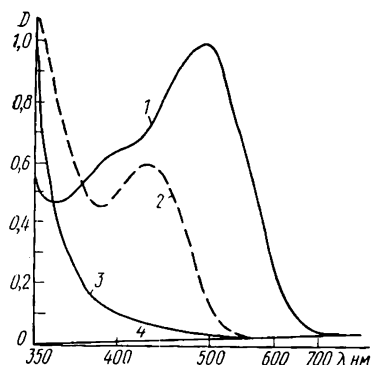
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТРИАНГИДРИДА МЕЛЛИТОВОЙ КИСЛОТЫ И ПИРОМЕЛЛИТОВОГО ДИАНГИДРИДА В ПРИСУТСТВИИ ИХ КИСЛОТ

Р. И. Рудакова, В. С. Гаркуша-Божко, Е. С. Рудаков, М. В. Савоськин

Пиромеллитовый диангидрид (ПМДА), а также триангидрид меллитовой кислоты (ТАМК) представляют интерес для получения термостойких полимеров [1]. При этом необходимо контролировать присутствие

пиромеллитовой (ПМК) и меллитовой (МК) кислот в соответствующих ангидридах. Однако методы анализа смесей ПМДА—ПМК и ТАМК—МК разработаны недостаточно. Так, содержание ПМК в смеси с ПМДА определяют титрованием кислоты после отделения ангидрида подходящим растворителем [1]. Этот метод малоспецифичен и требует больших проб (до 2 г).

Мы использовали известную способность ТАМК и ПМДА образовывать окрашенные межмолекулярные комплексы с переносом заряда (КПЗ) с π -донорными соединениями [2] для спектрофотометрического определения ангидридов по полосе поглощения их КПЗ в видимой области (рисунок). Соответствующие кислоты при этом не образуют



комплексов, поглощающих в области поглощения КПЗ ангидридов, что позволяет отличать ангидриды от их гидролизованных форм.

В качестве комплексообразователя и одновременно растворителя применяли 1-метилнафталин (МН), который облада-

Спектры поглощения в 1-метилнафталине: 1 — триангидрид меллитовой кислоты; 2 — пиромеллитовый диангидрид; 3 — 1-метилнафталин; 4 — меллитовая кислота.

ет достаточно низким потенциалом ионизации для образования с ангидридами прочных и окрашенных КПЗ. Кроме того, МН является прозрачным в исследуемой области спектра (см. рисунок) и жидким при комнатной температуре.

Таблица 1
Экспериментальные данные для калибровочных графиков

ТАМК ($\lambda_{\text{макс}}=500$ нм)		ПМДА ($\lambda_{\text{макс}}=432$ нм)	
Концентрация, мкг/мл	Оптическая плотность	Концентрация, мкг/мл	Оптическая плотность
24,36	0,27	15,0	0,12
30,45	0,39	18,7	0,15
40,6	0,50	25,0	0,20
60,9	0,77	37,5	0,26
81,2	0,98	50,0	0,34
121,8	1,30	75,0	0,52
	$\lg \epsilon_{\text{ср}}=3,55$	93,7	0,66
			$\lg \epsilon_{\text{ср}}=3,20$

Таблица 2
Проверка метода на индивидуальных смесях ТАМК—МК

Приготовлено				Определено		
Навеска, мг		[ТАМК]		Оптическая плотность	[ТАМК]	
МК	ТАМК	мкг/мл	мас. %		мкг/мл	мас. %
0	2,45	98,0	100,0	1,22	100	102
1,00	3,50	58,3	77,8	0,71	58	77,3
5,60	3,35	67	37,4	0,83	68	38
4,35	0	0	0	0	0	0

При подавляющем избытке донора (МН) по сравнению с акцептором (ангидридом А) равновесие $MN + A \rightleftharpoons (MN^+ - A^-)$ полностью смещено вправо. Поглощающие комплексы ПМДА — МН и ТАМК — МН подчиняется закону Ламберта — Бэра (табл. 1).

ТАМК в смеси с МК анализировали следующим образом. Навеску образца 2—5 мг вносили в определенный объем МН. Выдерживали 30 мин при 110°, периодически встряхивая. Измерения проводили на спектрофотометре «Spereord UV-VIS» при $\lambda_{\text{макс}} = 500$ нм в кюветах толщиной 1 см в сравнении с МН (табл. 2). Окраска устойчива более двух суток. Использовали препарат 1-метилнафталин сцинтиляционный марки «ч.», ТУ 6-09-4487-77. Аналогично анализировали смеси ПМДА — ПМК при $\lambda_{\text{макс}} = 432$ нм.

1. Борщенко В. П., Бекшенева Н. М., Толстов Ю. М. Получение пиромеллитового диангидрида из дуrolа.— Нефтехимия, 1966, 6, № 3, с. 450—454.
2. Meyer H., Raudnitz H. Uber Mellitsäure und ihre Derivate.— Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1930, 63, S. 2010—2018.

Институт физико-органической химии и углей химии
АН УССР

Поступила
3 мая 1982 г.