

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ
ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА
85. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КИСЛОТНОЙ ИОНИЗАЦИИ
3-НИТРОКАРБАЗОЛА ДЛЯ ЕГО КОЛИЧЕСТВЕННОГО
ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В. П. ЛОПАТИНСКИЙ, И. П. ЖЕРЕБЦОВ, С. П. ЮДИНА, Л. П. БЕЛЯНИНА

(Представлена научно-методическим семинаром
химико-технологического факультета)

Задача количественного определения незамещенных в девятом положении карбазолов возникает при анализе смесей, содержащих как замещенные, так и не замещенные у атома азота производные карбазола. Как показано ранее [1], одним из способов решения этой задачи может быть использование кислотных свойств аминогруппы в незамещенных производных.

Ионизация 3-нитрокарбазола по типу кислот протекает в достаточно основных средах с образованием аниона, максимум поглощения света у которого расположен достаточно далеко от максимума поглощения нейтральной молекулы и расположен в видимой области спектра [2]. С другой стороны, 9-алкилпроизводные 3-нитрокарбазола имеют незначительное поглощение в области поглощения аниона. Иллюстрация этого явления приведена на рис. 1. Указанные обстоятельства позволяют использовать для определения 3-нитрокарбазола в смеси с его 9-замещенными фотометрический метод.

В данном сообщении описывается разработанная нами методика определения 3-нитрокарбазола и результаты ее проверки.

Экспериментальная часть

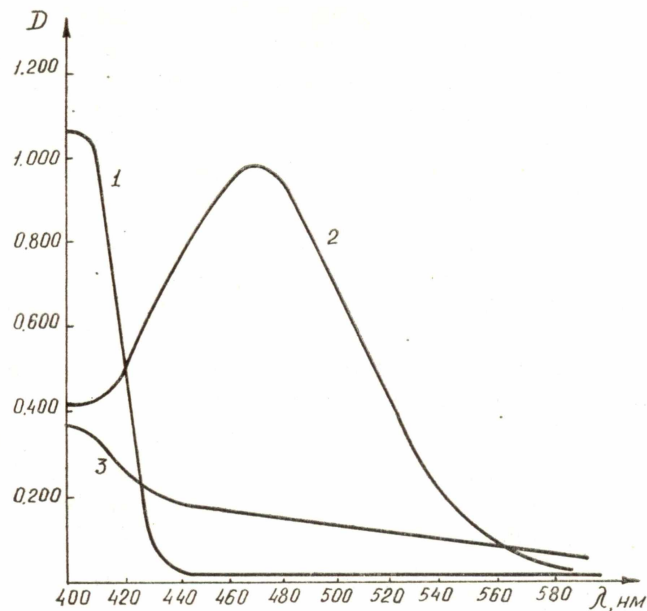
3-нитрокарбазол получен по [3], Т. пл. 216°C, дополнительно перекристаллизовывался из нитробензола. По литературным данным, 3-нитрокарбазол плавится соответственно при 216°, 212°, 214°C [3, 4, 5].

Найдено N% — 13,25; C₁₂H₈N₂O₂; вычислено N% — 13,21. 3-нитро-9-этилкарбазол получен по [6], Т. пл. 130°C. По литературным данным, [6] Т. пл. 128°C.

Найдено N% — 11,59; C₁₄H₁₂N₂O₂; вычислено N% — 11,67. 3-нитро-9-(2-окси)этилкарбазол получен по [7]. Т. пл. 183—184°C. По [8] его Т. пл. 183—184°C. Найдено N% — 11,06; C₁₄H₁₂N₂O₃; вычислено N% — 10,95.

3-нитро-9-(2-окси)пропилкарбазол получен взаимодействием 3-нитрокарбазола и окиси пропилен в среде ацетона в присутствии щелочи.

В колбу с обратным холодильником и мешалкой загружают 10 г 3-нитрокарбазола, 1,22 г едкого кали, растертого в порошок, 22 мл ацетона. Смесью кипятят в течение 10—15 минут на водяной бане, после чего при 45—50°C в течение 1 часа при перемешивании приливают 9,0 мл окиси пропилен. После этого перемешивание при той же температуре продолжается еще час. Затем реакционную смесь выливают в стакан



Спектры поглощения 3-нитрокарбазола и его производных, снятые на приборе СФ-10. Рис. 1. 1 — 3-нитрокарбазол в нейтральной среде (в ацетоне) $C=0,009M$, $l=1$ мм. 2 — 3-нитрокарбазол в щелочной среде (ацетон: этанол: КОН 0,4 н; 10:13:2), $C=6,00 \cdot 10^{-5} M$, $l=10,200$ мм. 3 — 3-нитро-9-(2-окси)пропилкарбазол в щелочной среде (ацетон: этанол: КОН 0,4 н; 10:13:2), $C=6,00 \cdot 10^{-5} M$, $l=10,200$ мм.

со 100 мл воды. Выпавший осадок промывают водой, отфильтровывают и высушивают. Очистку производят перекристаллизацией из этилового спирта, получая вещество с Т. пл. $144,5^{\circ}C$.

Найдено N%. — 10,36; $C_{15}H_{14}N_2O_3$; вычислено N% — 10,37.

Для фотометрических измерений использовались растворители: ацетон — «х. ч.», спирт этиловый ректификат. Раствор едкого кали, свободный от карбонатов, готовился по [9].

Построение калибровочного графика

Для построения калибровочного графика готовят серию стандартных растворов, концентрации которых охватывают область от 0 до $7,44 \cdot 10^{-5} M$ 3-нитрокарбазола. В мерную колбу на 25 мл приливают необходимое количество раствора 3-нитрокарбазола в ацетоне с исходной концентрацией $3,72 \cdot 10^{-4} M$ ацетон в таком количестве, чтобы общее его количество составляло 10 мл, 2,0 мл 0,5 н. раствора едкого кали и этиловый спирт до метки.

Полученную смесь тщательно перемешивают и выдерживают в течение 10 минут при комнатной температуре. Оптические плотности растворов измеряют на электрофотокалориметре со светофильтром, максимум пропускания которого $\lambda=460$ нм, в кюветах с $l=1$ см. В кювету сравнения помещают смесь, не содержащую 3-нитрокарбазол.

Калибровочный график в виде прямой $D=f(c)$ строят по восьми точкам, обрабатывая результаты методом наименьших квадратов [10].

Ход определения

Готовят раствор анализируемой смеси 3-нитрокарбазола с его 9-алкилзамещенными в ацетоне или этиловом спирте. В мерную колбу на 25 мл помещают от 1 до 10 мл приготовленного раствора с тем, что-

бы измеренная оптическая плотность соответствовала примерно середине калибровочного графика. В эту же колбу добавляют ацетон в таком количестве, чтобы общее его количество составляло 10 мл, 2,0 мл 0,5 н. раствора едкого кали в воде и этиловый спирт до метки. После чего измеряют оптическую плотность по вышеописанному способу. По графику находят количество 3-нитрокарбазола, отвечающее найденной оптической плотности раствора.

Для изучения влияния присутствия 9-замещенных 3-нитрокарбазола на результат анализа и для оценки точности и относительной погрешности метода была приготовлена серия щелочных растворов с одинаковым содержанием в них 3-нитрокарбазола в смеси с различными количествами 3-нитро-9-(2-окси)пропилкарбазола (от 0 до $7,44 \cdot 10^{-5}$ М).

Результаты анализов сведены в таблицу.

Таблица 1

| Наименование статистических характеристик | Вчисленное значение |
|---|------------------------|
| Истинное содержание, г | $15,76 \cdot 10^{-5}$ |
| Число определений | 8 |
| Средний результат, г | $15,75 \cdot 10^{-5}$ |
| Дисперсия | $0,587 \cdot 10^{-10}$ |
| Средняя квадратичная ошибка | $0,765 \cdot 10^{-5}$ |
| Коэффициент вариации, % | 4,86 |
| Критерий Стьюдента с надежностью 0,95 | 2,36 |
| Точность, г | $0,637 \cdot 10^{-5}$ |
| Относительная погрешность, % | 4,05 |

Статистическая обработка результатов проводилась по рекомендациям, приведенным в литературе [11, 12, 13].

Найдено, что подобные результаты получаются также и для смесей, содержащих кроме 3-нитрокарбазола его 9-(2-окси)этильное производное или 9-этильное производное.

Выводы

Предложен метод определения 3-нитрокарбазола в смесях с его 9-алкилзамещенными и оценена его точность.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Лопатинский, И. П. Жеребцов, С. П. Юдина. Известия ТПИ, т. 257, 1974.
2. R. Stewart, J. P. O. Donnell. Canad I. Chem., 42, 1681, 1964.
3. Р. Эйхман, В. Лукашевич, Е. Силаева. ПОХ, № 2, 93, 1939, 6.
4. T. C. Whitner. I. Am. Chem. Soc. 46, 2326, 1924.
5. W. C. Morgan, J. G. Mitchell, J. Chem. Soc., 3283, 1931.
6. T. S. Stevens, S. H. Tucker. J. Chem. Soc., 2140, № 73, 1923.
7. В. П. Лопатинский, И. П. Жеребцов. Авторское свидетельство, 183209 БИ, 13, 1966.
8. Труды первой научной конференции Томского отделения ВХО им. Д. И. Менделеева. Изд-во Томск. университета, Томск, 1969.
9. В. М. Сусленникова, Е. К. Киселева. Руководство по приготовлению титрованных растворов. Л., «Химия», 1968.
10. К. Лейдлер. Кинетика органических реакций. М., «Мир», 1966.
11. К. Доерфель. Статистика в аналитической химии. М., «Мир», 1969.
12. Л. М. Батунер, М. Е. Позин. Математические методы в химической технике. Л., «Химия», 1968.
13. Л. П. Адамович. Рациональные приемы составления аналитических прописей. Изд-во Харьковского университета, 1966.