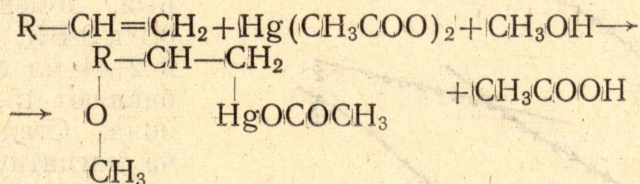


ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНОСТИ 9-ВИНИЛКАРБАЗОЛА

В. И. БЕРЗИН, Е. Е. СИРОТКИНА, Н. А. РЫЖОВА

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

Существующие методы анализа 9-винилкарбазола (9-ВК) [1—3] не могут быть использованы для его определения в окрашенных и мутных растворах, которые имеют место при изучении кинетики полимеризации и особенно теломеризации в присутствии хлорированных и бромированных метанов. Для количественного определения 9-ВК в окрашенных растворах в работе использована известная реакция взаимодействия олефинов с ацетатом ртути в среде метилового спирта по следующей схеме [4]:



Как показали наши исследования, ацетат ртути в метанольном растворе легко и быстро присоединяется к 9-ВК. Точку эквивалентности определяли по окончании выделения уксусной кислоты, которое фиксировалось на универсальном рН-метре ОР-204.

Для отработки оптимальных условий присоединения ацетата ртути использован 9-ВК с $T_{\text{пл}} = 63-64^\circ\text{C}$ и неопределенностью $99,3 \pm 0,5\%$ по методу гидролитического оксимирования [2]. Изучено влияние на ход анализа добавок различных веществ, галогеносодержащих углеводородов и применяемого растворителя. Экспериментальные данные, представленные в табл. 1, показывают, что введение в анализируемую пробу теломера 9-винилкарбазола, 9-(2-оксиэтил)карбазола, бромированных и хлорированных метанов не изменяет ход анализа. Результаты опытов хорошо воспроизводятся. Добавление в реакционную смесь карбазола приводит к тому, что результаты анализа получаются завышенными. Этот факт может быть объяснен взаимодействием ацетата ртути не только с мономером, но и с двойными связями карбазольного ядра.

Представление о влиянии растворителя на точность анализа 9-ВК дает рис. 1, из которого видно, что в среде метилового спирта эквивалентная точка титрования определяется более четко, чем в этиловом и изопропиловом спиртах. Эта зависимость может быть объяснена различием в кислотно-основных свойствах спиртов. В дальнейшем для определения неопределенности мономерного 9-ВК использовался метанол, предварительно перегнанный над едким кали.

Таблица 1

Влияние различных добавок на результаты определения 9-винилкарбазола (навеска 9-ВК—0,1 г)

Добавка		Определено мономера	
наименование	количество	г	% от теоретического
—	—	0,0991	99,1
Карбазол	0,1	0,1747	174,7
Теломер 9-ВК	0,1	0,0994	99,4
9-(2-оксизтил)-карбазол	0,1	0,0995	99,5
СВ _{ч4}	0,6	0,0993	99,3
СНВ _{ч3}	2,9	0,0992	99,2
ССl ₄	1,6	0,0992	99,2
СНCl ₃	1,5	0,0991	99,1

Выполнение определения

В стаканчик емкостью 50 мл, предварительно промытый хромовой смесью и высушенный, помещают навеску 0,1 г 9-ВК, растворяют ее в 2—4 мл бензола и добавляют 15—20 мл метанола. Стаканчик ставят на магнитную мешалку и при тщательном перемешивании реакционную смесь титруют 0,15 М раствором ацетата ртути в метаноле, насыщенного NaNO_3 . Титр раствора ацетата ртути определяют по методике [5].

Титрование проводят на универсальном рН-метре типа ОР-204 со стеклянным электродом марки ОР-700-1 и электродом сравнения ОР-810. Результаты титрования представляют графически, откладывая на оси ординат рН исследуемого раствора, а на оси абсцисс—число миллилитров титранта. Точку эквивалентности находят в месте перегиба кривой. Продолжительность анализа

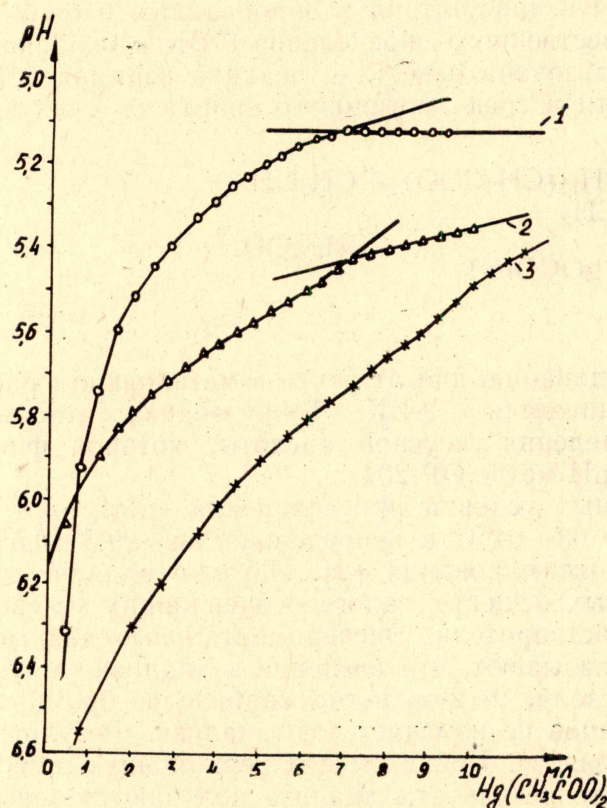


Рис. 1. Определение неперехлестности 9-винилкарбазола в различных растворителях. Растворитель: 1 — метанол, 2 — этанол, 3 — изопропиловый спирт

ности находят в месте перегиба кривой. Продолжительность анализа 5—10 минут.

Вычисление результатов анализа

Содержание мономера в пробе вычисляют по формуле

$$A = \frac{T \cdot V \cdot M}{M_1 \cdot g} \cdot 100,$$

где

A — содержание мономера, %;

T — титр раствора ацетата ртути, г/мл;

V — объем раствора ацетата ртути, пошедшего на титрование пробы, мл;

M — молекулярный вес мономера;

M_1 — молекулярный вес ацетата ртути;

g — навеска мономера, г.

Неопределенность 9-ВК, определенная данным методом, $99,3 \pm 0,6\%$.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. W. Martin. *Analyt. Chem.*, **21**, 921, 1949.
2. И. П. Жеребцов, В. П. Лопатинский, Л. П. Полторакова. *Изв. ТПИ*, **163**, 3, 1970.
3. А. П. Крешков, Л. Н. Быкова, Н. А. Казарян. Кислотно-основное титрование в неводных растворах. «Химия», 1967, стр. 170.
4. П. Вацулик. *Химия мономеров*. Т. 1, М., 1960, стр. 235.
5. Р. Д. Глуховская, Н. А. Угольников, З. М. Муравьева. *Изв. ТПИ*, **92**, 169, 1960.