

ионов в растворе и других параметров, входящих в коэффициенты электролиза  $K_{e,1}$  и  $K_{e,2}$ .

Если  $Z_1 = Z_2$ , то, принимая приближенно  $K_{e,1} \approx K_{e,2}$ , вместо (37) получим более простое соотношение:

$$C_{и\max} = \frac{L}{M^{n+1} \cdot C_{и,2}^n} \quad (39)$$

Полученные уравнения позволяют оценить условия, при которых образование твердой фазы металла или и.м.с. в ртути могут нарушить прямолинейность градуировочного графика и вызвать ошибки в анализе с использованием метода АПН.

#### Литература

1. А.Г.Стромберг. Изв. СО АН СССР, 5, 76 (1962).
2. А.Г.Стромберг, А.А.Каплин. ЖАХ, 20, 1043 (1965).

#### ОЧИСТКА РЕАКТИВНОГО КАРБАЗОЛА

В.П.Допатинский, Е.Е.Сироткина, В.Д.Пирогов

Поставляемый в нашей стране Харьковским коксохимическим заводом реактивный карбазол марки "чистый" (ВТУ № РУ-463-5I и МРТУ 6-02-3815-67) является продуктом выделения карбазола из антраценовой фракции каменноугольной смолы. Способы выделения карбазола на Харьковском КХЗ не постоянны, в связи с чем существенно меняется чистота выпускаемого реактивного карбазола. Этот карбазол содержит (5+8)% примесей, в основном спутников карбазола - антрацена и фенантрена. Сравнительная оценка содержания основных компонентов в реактивном карбазоле различных серий и дат выпуска приведена в табл. I.

Таблица I.

Результаты анализов реактивного карбазола различных серий

Серия и дата выпуска	Содержание компонентов, % вес.			Т <sub>пл.</sub> карбазола, °С	Внешний вид (окраска)
	карбазола по /2/	антрацена по /2/	фенантрена по /I/		
8 от 20.09.61	-	1,5	3,0	239-240	зеленоватый
3 от 23.03.64	96,0	1,8	3,5	238-240	грязносерый
3 от 21.06.66	-	-	-	234-236	" "
14 от 1.11.57	98,2	1,6	0,6	244-245	белый
6 от 24.05.65	-	1,1	2,0	241-242	желтоват.

Продолжение табл. I

Серия и дата выпуска	Содержание компонентов, % вес.			Т <sub>пл.</sub> карбазола, °С	Внешний вид (окраска)
	карбазола по /2/	антрацена по /2/	фенантрена по /1/		
8 от 2I.04.64	94,9	-	-	235-238	грязно-серый
10 от 20.09.6I	-	1,3	2,7	239-24I	белый

Данные по содержанию в реактивном карбазоле каких-либо других компонентов кроме карбазола, антрацена и фенантрена, в настоящее время отсутствуют. Наши попытки обнаружить другие компоненты с помощью тонкослойной хроматографии (ТСХ) на силикагеле при использовании различных систем растворителей (ацетона, бензола, спиртов, диметилформаида и их смесей) не увенчались успехом, хотя некоторые производные карбазола (см. табл.2) сравнительно легко могут быть разделены и обнаружены.

Таблица 2.

Данные хроматографирования некоторых соединений на силикагеле (растворитель бензол-метанол в соотношении 9:1)

Производные карбазола	$R_f$	Свечение под УФ-облучением
Карбазол синтетический	0,68	голубое
3-ацетилкарбазол	0,40	желтое
9-ацетилкарбазол	0,73	слабо-голубое
9-этилкарбазол	0,78	желтое
3,6-диацетилкарбазол	0,22	голубое
Антрацен синтетический	0,77	голубое
Фенантрен	0,77	голубое

Вероятно количество не выявленных примесей в препарате относительно мало или их  $R_f$  совпадает с  $R_f$  основных компонентов.

Наш опыт работы по синтезу продуктов на основе реактивного карбазола, поставляемого Харьковским КХЗ, показывает, что для большинства синтезов чистота исходного карбазола играет ре-

шающую роль и, естественно, реактивный препарат не может использоваться без дополнительной очистки. В связи с этим нами предприняты поиски удобных методов дополнительной очистки реактивного карбазола, результаты которых приводятся ниже. В качестве исходного продукта был взят карбазол 3 серии выпуска 23.06.64 г., основные характеристики которого приведены в табл. I. Степень очистки карбазола контролировалось по изменению температуры плавления ( $T_{пл.}$ ), содержанию антрацена и фенантрена, изменению окраски карбазола и УФ-спектров, регистрируемых на приборе типа СФ-4 при концентрации вещества 0,005 г на 10 мл изопропилового спирта и толщине слоя 0,0061 см. Эталоном служил синтетический карбазол, полученный по Борше и очищенный до хроматографической чистоты;  $T_{пл.} = 246,2-247,0^{\circ}\text{C}$ , окраска чисто белая с голубоватой флуоресценцией.

В лабораторной практике для очистки реактивного карбазола используют в большинстве случаев многократную перекристаллизацию препарата из ацетона. Карбазол получается в этом случае (см. табл. 3) с высокой  $T_{пл.}$  ( $245\pm 246^{\circ}\text{C}$ ) и имеет чисто белую окраску. Однако выход на исходный продукт не превышает  $20\pm 30\%$  и очень велики потери растворителя.

Учитывая литературные данные / I / о количественном взаимодействии антрацена с малеиновым ангидридом, ацетоновая методика была нами несколько изменена и дополнена, в результате чего содержит следующие основные операции: 1) экстракция карбазола ацетоном в аппаратах Сокслета; 2) обработка малеиновым ангидридом раствора карбазола в ксилоле; отмывка избытка малеинового ангидрида 0,1 н раствором едкого кали и затем водой до нейтральной реакции маточника; 3) перекристаллизация из ацетона. Очищенный по такой методике карбазол имеет  $T_{пл.}$  в пределах  $244-245^{\circ}\text{C}$  и чисто белую окраску (табл. 3). Анализ показывает отсутствие в таком карбазоле антрацена; содержание фенантрена до 0,6% вес.

Но и в этом случае низок выход чистого продукта, не исключаются и большие потери растворителей. При этом накладываются еще большая трудоемкость и многостадийность процесса.

Дальнейшая отработка методики очистки реактивного карбазола путем извлечения антрацена с помощью малеинового ангидрида и последующим удалением фенантрена перекристаллизацией

из растворителей показала, что для получения карбазола со степенью чистоты порядка 99% достаточно обработать реактивный препарат малеиновым ангидридом и перекристаллизовать его затем из ароматических углеводородов, лучше всего из ксилола (смесь его изомеров наиболее эффективна). Методика очистки в этом случае сводится к следующему:

1. На первой стадии реактивный карбазол (250 г) и малеиновый ангидрид (13 г) загружают в круглодонную колбу (емк. 5 л), снабженную мешалкой и обратным холодильником, заливают ксилол (4 л), нагревают массу до кипения и кипятят в течение 15 мин. Затем раствор охлаждают, выкристаллизовавшийся карбазол отфильтровывают, промывают 0,1 н раствором едкого кали (для удаления избытка малеинового ангидрида) и далее водой до нейтральной среды маточника, после чего сушат при температуре 80-100°C.

2. Карбазол (250 г), обработанный малеиновым ангидридом, загружают в круглодонную колбу (емк. 5 л) и перекристаллизовывают из ксилола (4,8 л).

Результаты очистки по данной методике приведены в табл.3, п.3.

УФ-спектр очищенного карбазола в этом случае очень близок к спектру синтетического карбазола; выход чистого препарата с Т пл. в пределах 244+246°C и чисто белой окраской достигает 70+80%; общее содержание примесей не превышает 1% вес., а потери растворителя составляют менее 20%.

Аналогичные результаты достигаются и при двукратной кристаллизации реактивного карбазола (см. табл.3, п.4). Методика очистки в этом случае сводится к следующему: реактивный препарат (250 г) загружают в круглодонную колбу (емк. 5 л) и дважды перекристаллизовывают из ксилола (4,8 л на каждую перекристаллизацию), после чего промывают бензолом или спиртом (600 мл для удаления остатка ксилола и соответствующего снижения времени сушки) и сушат при температуре 60-70°C. По приведенной методике удастся успешно очистить реактивный карбазол любых выпускаемых серий. Т. пл. очищенного карбазола становится не ниже 243°C, количество примесей не превышает 2,5% вес. УФ-спектр подобен спектру синтетического карбазола. Выход чистого карбазола достигает 90% и зависит от содержания примеси в

Таблица 3

Результаты очистки реактивного карбазола  
различными способами

Вид очистки	Номер серии кар- базо- ла	Т.пл. исход. карба- зола, °C	Выход очи- щенно- го карба- зола	Т.плавл. очищен- ного карбазо- ла, °C	Содержание при- меси после очист- ки, % вес.	
					фенан- трена	антра- цена
Тройная пере- кристаллизация из ацетона	3 от 23.06- 1964г.	238-240	23	245-246	0,9	0
Экстракция аце- тоном, обработка малеиновым ан- гидридом и пе- рекристаллиза- ция из ксилола	3 от 23.06- 1964г.	238-240	25	244-245	0,6	0
Обработка ма- леиновым ангид- ридом и пере- кристаллизаци- ей из ксилола	3 от 23.06- 1964г.  10 от	238-240	80	244-245	до 1,0	0
Двойная пере- кристаллизация из ксилола	3 от 23.06- 1964г.	238-240	91	244,5-245	2,0	0,2
	10 от 20.09- 1961г.	239-241	86	244-245	-	-
	8 от 21.04- 1964г.	235-238	73	243-244	2,1	0,2
	7 от 22.11- 1965г.	238-240	78	243-244	-	-

исходном продукте. В ксилольном фильтрате после перекристаллизации остается некоторое количество карбазола, обогащенного антраценом и фенантреном ("хвосты"), из которого удается при необходимости дополнительно извлечь 2÷5% чистого карбазола. Потери растворителя при использовании данной методики очистки не превышает 10%.

Увеличение числа перекристаллизаций постепенно повышает чистоту карбазола. После третьей перекристаллизации содержание основного вещества в карбазоле, как правило, превышает 98%, а после пятой-шестой перекристаллизаций карбазол практически уже не содержит примесей и при хроматографировании с помощью ТСХ на закрепленном слое силикагеля с использованием различных растворителей дает одно пятно. Т.пл. такого карбазола составляет 246,5–246,8<sup>0</sup>С.

Попытки очистки карбазола кристаллизацией из ароматических углеводородов, главным образом бензола и сольвента, предпринимались рядом исследователей и ранее / 3 /, однако результаты были мало эффективны. В нашем случае использование перекристаллизации из ксилолов дало хорошие результаты. Методика отличается надежностью, простотой, экономичностью и может быть применена для подготовки карбазола к органическому синтезу. Опробование методики очистки на Донецком и Харьковском коксохимических заводах при разовых загрузках карбазола более 50 кг дало хорошие результаты.

#### Выводы

1. Рассмотрены некоторые методы очистки реактивного карбазола.

2. Разработана методика очистки реактивного карбазола путем перекристаллизации его из ксилола.

#### Литература

1. Ф.П.Ластовский, Ю.И.Вайнштейн. Технический анализ в производстве промежуточных продуктов и красителей. Госхимиздат, М., 1958.
2. И.П.Жеребцов. Кандидатская диссертация. Госуниверситет, Томск, 1967.
3. Разработка комплексной схемы получения фенантрена, антрацена и карбазола для органического синтеза и пластических масс. Отчет по научно-иссл.теме. Свердловск, 1963