

**ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ
ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА
112. КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБАЗОЛА
И АНТРАЦЕНА ПРИ ИХ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ**

И. П. ЖЕРЕБЦОВ, В. П. ЛОПАТИНСКИЙ, С. П. ЮДИНА,
В. Д. ПИРОГОВ, Т. Н. ЗОРИНА

(Представлена научно-методическим семинаром
химико-технологического факультета)

Задача количественного определения карбазола возникает при анализе смесей, содержащих как замещенные, так и не замещенные у атома азота производные карбазола. Ранее было показано [1], что одним из способов решения этой задачи может быть использование кислотных свойств аминогруппы в незамещенных производных с наблюдением ионизации индикаторным методом.

В данной работе предлагается методика определения карбазола в присутствии 9 его замещенных, фенантрена и антрацена по собственному поглощению аниона карбазола. Ионизация карбазола по типу кислот проводится в N, N-диметилформамиде (ДМФА) с добавлением водного едкого кали, причем образуется анион карбазола, максимум поглощения света у которого расположен достаточно далеко от максимума поглощения нейтральной молекулы и расположен в ближнем ультрафиолете [2]. При этом 9-алкилпроизводные карбазола и фенантрен в области 360 нм и 413 нм имеют незначительное поглощение и не мешают определению карбазола. Антрацен же практически не поглощает свет лишь в области 413 нм, а в области 360 нм имеет значительное поглощение, мешающее определению карбазола. Поэтому целесообразно вести определение карбазола в смеси с антраценом, используя три калибровочных графика: для смеси одинаковых количеств карбазола и антрацена при 360 нм, где антрацен поглощает свет, и при 413 нм, где он практически не поглощает, а поглощение аниона карбазола еще значительно, и для антрацена при 360 нм.

Экспериментальная часть

Фенантрен «чистый» не содержал антрацена. Антрацен «для научных работ» — синтетический. 9-(2-окси)пропилкарбазол получен по [3], т. пл. = 121° С. Карбазол «чистый» подвергался дополнительной очистке по следующей методике:

250 г реактивного карбазола квалификации «чистый» (МРТУ 6-09-3815-67) растворяют при кипении в 4,8 л ксилола, после чего осуществляют обычным образом горячее фильтрование и раствор охлаждают до нормальных условий. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из свежих порций ксилола (4,8 л на каждую перекристаллизацию) до полного обесцвечивания раствора при нагревании (~4—6 операций). По окончании последней перекристаллизации

очищенный карбазол промывают бензолом или спиртом (~600 мл) и сушат при температуре 60—70° С.

Полученный карбазол имеет т. пл. в пределах 246,5—246,8° С и в нем не удается обнаружить примесей антрацена методом ТСХ при чувствительности обнаружения по люминесценции менее 1%.

Диметилформамид (ДМФА) для фотометрических измерений использовался марки «чистый» и дополнительной очистке не подвергался. Раствор едкого кали, свободный от карбонатов, готовился по [4].

Построение калибровочных графиков

Для построения калибровочных графиков готовят серию стандартных растворов карбазола, его 9-алкилпроизводных, фенантрена и антрацена в ДМФА в пределах концентраций от 0 до $25,0 \cdot 10^{-4} M$. В мерную колбу на 25 мл приливают одинаковые переменные (от 0 до 5 мл) количества растворов карбазола и антрацена, 2 мл водного раствора едкого кали 0,47 н. (изменение концентрации щелочи в пределах $0,3 \div 0,7$ н. практически не влияет на величину оптической плотности) и ДМФА до метки. Полученную смесь тщательно перемешивают и выдерживают в течение 10 минут при комнатной температуре. При этом, как показали специальные опыты с карбазолом, оптическая плотность остается постоянной не менее 10 минут и прямо пропорциональна концентрации карбазола в указанных пределах концентраций.

Оптические плотности растворов замеряют на фотоэлектрокалориметре ФЭК-н-57 со светофильтрами № 1 (360 нм) и № 2 (413 нм) в кюветах толщиной 5 мм. В кюветы сравнения помещают смесь, не содержащую анализируемых веществ.

Калибровочные графики для обоих светофильтров получаются в виде прямой, выражающей зависимость оптической плотности от содержания карбазола, с коэффициентами корреляции 0,998 и 0,996 для первого и второго светофильтров соответственно.

Аналогично строят калибровочный график для антрацена при 360 нм, коэффициент корреляции 0,997.

Ход определения

Готовят раствор анализируемой смеси в ДМФА ($0,2994 \cdot 10^{-2} M$). В мерную колбу на 25 мл помещают от 1 до 5 мл приготовленного раствора с тем, чтобы измеренная на обоих светофильтрах оптическая плотность соответствовала примерно середине калибровочных графиков. В эту же колбу помещают 2 мл водного раствора едкого кали той же концентрации, что и при построении калибровочного графика, и ДМФА до метки. Тщательно перемешивают полученную смесь, выдерживают в течение 10 минут при комнатной температуре и замеряют оптические плотности на 1-м и 2-м светофильтрах.

Поскольку антрацен в области 360 нм поглощает, а в области 413 нм практически не поглощает, оптическая плотность раствора, измеренная на 1-м светофильтре, складывается из поглощения карбазола и антрацена, в то время как на 2-м светофильтре она соответствует поглощению только аниона карбазола. Таким образом, зная оптическую плотность на 2-м светофильтре, а значит, и содержание карбазола из калибровочного графика для 2-го светофильтра, можно найти, используя калибровочный график для 1-го светофильтра, поглощение, которое соответствует этому количеству карбазола. Вычитая оптическую плотность карбазола, измеренную на 1-м светофильтре, из оптической плотности смеси, можно найти поглощение только антрацена, а значит, и его содер-

Таблица 1

Наименование второго компонента смеси с карбазолом	Взято		Найдено	
	карбазол, г $\times 10^4$	второй компонент, г $\times 10^4$	карбазол, г $\times 10^4$	второй компонент, г $\times 10^4$
9-(2-окси)пропилкарбазол	5,00	28,84	5,40	—
	10,00	20,13	10,50	—
	15,00	13,42	15,80	—
	25,00	0	24,70	—
	0	33,55	0,20	—
Фенантрен	0	26,80	0,30	—
	5,00	21,44	5,30	—
	10,00	16,08	10,50	—
	25,00	0	24,60	—
Антрацен	0	26,60	0,50	24,00
	5,10	21,28	5,60	20,50
	10,00	15,96	9,00	14,00

жание в смеси, используя калибровочный график для антрацена на 1-м светофилтре.

Результаты типичных определений приведены в табл. 1. Как видно из таблицы, 9-алкилзамещенные карбазола, в частности, 9-(2-окси)-пропилкарбазол и фенантрен не мешают определению карбазола.

Точность определения для карбазола составляет $\pm 2,4\%$, для антрацена $\pm 7,7\%$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лопатинский В. П., Жеребцов И. П., Юдина С. П. Известия ТПИ, т. 257, 1972.
2. Bender D. F., Sawicki S., Wilson R. M. Anal. Chem., 36, № 6, 1011, 1964.
3. Лопатинский В. П. Известия ТПИ, т. 112, 1963, 10.
4. Сусленникова В. М., Киселева Е. К. Руководство для приготовления титрованных растворов. М.-Л., «Химия», 1968.