

да двухфазных бентонитовых суспензий с увеличением концентрации бентонита в единую псевдофазу экспериментально подтверждено специальными исследованиями, проведенными на кафедре общей химической технологии ТПИ.

Высокая чувствительность реологических свойств поровых суспензий к влиянию различных поверхностно-активных добавок, изменяющих степень коллоидности и гидрофильности сырьевой смеси, позволяет легко регулировать пластичность комкуемых систем и тем самым термическую стойкость формованных капиллярно-пористых тел.

Кроме того полученные результаты можно использовать в технологии гранулирования дисперсных материалов как основание для уменьшения количества пластифицирующих добавок в комкуемые сырьевые смеси. Так, в частности, использование температурного эффекта пластифицирования при окомковании железорудных концентратов позволяет существенно сократить расход бентонита.

Литература

Г. М. В. Волярович. "Коллоидная химия", № 6, 1966.

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА. КОНСТАНТЫ ИОНИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ АМИНОПРОИЗВОДНЫХ 9-ЗАМЕЩЕННЫХ КАРБАЗОЛА

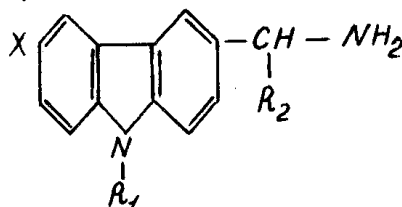
Е. Е. Сироткина, В. П. Лопатинский, Л. Ф. Ковалева, Т. В. Какалина

В работе синтезирован ряд аминопроизводных 9-алкилкарбазолов по методике, описанной в / 1 /, и измерены их кажущиеся константы ионизации методом потенциометрического титрования по рН наполовину нейтрализованных растворов в 20% этиловом спирте / 2 /.

Полученные значения констант ионизации для аминов хорошо согласуются с пространственным и электронным влиянием заместителей.

Константы основностей 9-алкил-3-(1-аминоэтил) карбазола и 9-этил-6-хлор-3-(1-аминоэтил) карбазола, приведенные в таблице, показывают, что электроноакцепторные заместители в 6-м положении карбазола уменьшают основность аминов.

Константы ионизации
9-алкил-3-(1-аминоалкил) карбазолов



№ п.п.	R_1	R_2	X	pK_B
I	CH ₃	CH ₃	H	4,85
2	C ₂ H ₅	CH ₃	H	4,95
3	C ₃ H ₇	CH ₃	H	5,35
4	C ₃ H ₇ -изо	CH ₃	H	5,4
5	C ₄ H ₉	CH ₃	H	5,65
6	C ₅ H ₁₁ -н	CH ₃	H	5,9
7	C ₅ H ₁₁ -изо	CH ₃	H	6,1
8	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	H	6,23
9	C ₂ H ₅	CH ₃	Cl	6,05
10	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	5,73
11	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	H	6,13
12	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	H	7,55

С увеличением объема заместителя в 9-м положении карбазола основность амина падает. Это можно объяснить, по-видимому, тем, что при переходе в катион возникают напряжения вследствие вынужденного сближения пространственно емких групп, и образование аммоний-иона оказывается энергетически невыгодным. Поэтому в ряду аминов от I до 8 наблюдается ослабление основных свойств. Меньшую, причем значительно, основность аминов 10, 11, 12 по сравнению с амином 2 можно объяснить также пространственными затруднениями при переходе амина в катион и электронным фактором в случае амина 12, так как заместители ароматического характера вблизи центра основности сильно ослабляют основные свойства. Это обусловлено эффектом сопряжения $p-\pi$ неподеленных

электронов азота с π -электронами ядра; вследствие такого электронного смещения (типа E_g) атом азота не располагает полностью своими неподеленными электронами для связывания протона.

Экспериментальная часть

Определение рКв 9-алкил-3-(1-аминоалкил) карбазолов осуществляли в смеси 80% воды и 20% этанола по рН наполовину нейтрализованных $1 \cdot 10^{-2}$ молярных растворов аминов. Титрование вели при температуре $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 0,1N раствором соляной кислоты.

Измерение рН проводили универсальным метром типа ОР-204 со стеклянным электродом типа ОР 700-1 и халомельным электродом сравнения типа ОР 80Г. Правильность показаний рН-метра и линейность его шкалы проверяли по 3 буферным растворам в соответствии с паспортом прибора.

Для каждого из аминов брали среднее значение рН в результате 3-4 определений. Отклонение результатов индивидуальных измерений не превышало $\pm 0,03$ единицы рН. Для диэтиламина величина рК составляет 3,38; по данным работы / 3 / - рК 3,0177.

Литература

1. Е.Е.Сироткина, В.П.Лопатинский, Л.Ф.Ковалева, О.Г.Якушина. Изв.ТНИ, т.250 (в печати).
2. А.Альберт, Е.Сергент. Константы ионизации кислот и оснований. М.-Л., "Химия", 1964.
3. К.Д.Неницеску. Органическая химия, т.1, М., Издательство, 1963.

ТЕОРИЯ ВЗАИМНОГО ВЛИЯНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В МЕТОДЕ ПЛЕНОЧНОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ С НАКОПЛЕНИЕМ. ПАРАМЕТРИЧЕСКИЙ ПОДХОД

А.А.Каплин, Т.Ф.Ряшенцева, А.Г.Стромберг

В ряде работ по пленочной полярографии с накоплением (ПН) экспериментально обнаружено взаимное влияние двух металлов на твердом электроде /1-3/. Количественная интерпретация эффекта взаимного влияния элементов на твердом электроде пока