

рата не сопровождается принципиальными изменениями кинетических закономерностей протекания процессов массо- и теплообмена и химического реагирования. В связи с этим проектирование промышленной аппаратуры можно проводить на основе лабораторных исследований методом масштабного моделирования.

Литература

1. Н.П.Курин, Н.Ф.Стась. ЖПХ, 44, 1710, 1971.
2. Н.П.Курин, Н.Ф.Стась. ЖПХ, 44, 2251, 1971.

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА. ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКИСИ ОЛЕФИНОВ С КАРБАЗОЛАМИ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ. П. КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКИСИ ПРОПИЛЕНА С НИТРОКАРБАЗОЛАМИ.

И.П.Жеребцов, В.П.Лопатинский, С.П.Юдина, В.В.Гальцова, Т.Н.Зорина

Ранее / 1 / была изучена кинетика реакции 3-нитрокарбазола (3-нк) с окисью пропилена в условиях основного катализа. Было показано, что реакция состоит из нескольких стадий, первой из которых является ионизация 3-нк под действием едкого кали и среды. Во второй, лимитирующей, стадии происходит образование тримолекулярного комплекса, состоящего из 3-нк, окиси пропилена и протонодонорного растворителя (спирта).

Интересно было проследить поведение нитрокарбазолов, имеющих как электроноакцепторные, так и электронодонорные заместители в ядре, в этой реакции на обеих стадиях. Нами была изучена кинетика реакции в этиловом спирте для следующих нитрокарбазолов: 3-метил-6-нитрокарбазола (3-м-6-нк), 3-хлор-6-нитрокарбазола (3-х-6-нк), 3-йод-6-нитрокарбазола (3-й-6-нк) и 3,6-динитрокарбазола (3,6-днк).

Все эти соединения являются слабыми кислотами, способными при ионизации давать, как и 3-нк, окрашенные анионы, оптические свойства которых позволяют использовать фотометрический метод для контроля за непрореагировавшим нитрокарбазолом / 2 /.

Значения pK_a нитрокарбазолов как кислот приведены в таблице.

Таблица 1

Кинетические и термодинамические характеристики процесса
 $T^0 = 50^{\circ}\text{C}$

Реагент	p^K_a	$H -$	Кэф. 10^5 сек $^{-1}$	E ккал/моль	$\Delta S'$ энтр. ед.
3,6-динитро- карбазол	10,83	11,71	3,59	17,36	-27,3
		12,07	10,97	16,45	-27,9
		12,38	19,25	14,35	-33,3
		12,62	26,69	12,79	-37,4
3-йод-6-нитрокарбазол	13,18	13,77	29,00	19,60	-25,5
		13,92	43,30	17,25	-31,5
		14,16	49,00	14,75	-39,3
		14,96	52,00	14,60	-40,3
3-хлор-6- нитрокарба- зол	13,28	13,89	18,90	13,62	-44,6
		14,02	30,00	10,42	-54,0
		14,20	35,10	9,60	-56,9
		14,52	35,90	9,04	-58,4
3-нитрокар- базол	14,10	13,15	17,94	23,55	-4,9
		13,30	23,54	20,37	-14,2
		13,60	26,17	19,28	-17,3
		13,81	29,63	18,52	-19,5
3-метил-6- нитрокарба- зол	14,28	13,76	5,36	21,93	-12,1
		14,01	10,25	18,30	-22,1
		14,47	17,49	17,40	-24,1
		14,82	22,52	16,45	-26,4

Как видно из таблицы, чем выше кислотность нитрокарбазола, тем больше концентрация активной частицы - его аниона, вступающего в реакцию с окисью пропилена в лимитирующей стадии, конечно, при прочих равных условиях.

Как и для 3-нк / I /, эффективная константа ($K_{\text{эфф}}$) для всех его замещенных увеличивается с ростом функции кислотности H^- . В логарифмических координатах эта зависимость имеет вид прямой линии с различными углами наклона для каждого замещенного нитрокарбазола. Откладывая логарифмы тангенсов этих углов на оси ординат и σ^- -константы Гаммета на оси абсцисс, можно получить прямую с углом наклона, $\rho = +0,76$, отражающим в нашем случае влияние заместителей на суммарную скорость процесса (коэффициент корреляции прямой 0,99).

Полученная абсолютная величина ρ свидетельствует о том, что введение заместителей в ядро 3-нк существенным образом меняет его поведение в изучаемой реакции. Причем, электроно-акцепторные заместители способствуют увеличению эффективной скорости вследствие, вероятно, повышения степени ионизации, о чем говорит положительный знак ρ .

Поскольку обычно нуклеофильная способность аниона кислоты уменьшается с увеличением кислотности, можно предположить, что скорость лимитирующей стадии взаимодействия нитрокарбазолов с окисью пропилена должна падать с повышением кислотности замещенного нитрокарбазола.

Исследование лимитирующей стадии является предметом нашей дальнейшей работы.

Экспериментальная часть

3-нк получен по / 3 /, Т.пл. 214° .

3-й-6-нк получен нитрованием 3-йодкарбазола, Т.пл. 250° .

3-х-6-нк получен нитрованием 3-хлоркарбазола, Т.пл. $282-283^{\circ}$, по литературным данным / 4 / Т.пл. 284° .

3-м-6-нк получен нитрованием 3-метилкарбазола, т.пл. 192° .

3,6-днк получен по / 5 /, т.пл. $383-384^{\circ}$.

Реакцию нитрокарбазолов с окисью пропилена изучали при начальных концентрациях нитрокарбазолов (2,34-4,06 М), едкого кали (0,0004-0,048 М) и избытке окиси пропилена (10 молей).

Этиловый спирт очищали по известной методике / 6 /. Для измерения кажущихся констант скоростей реакций использовали фотометрический метод измерения концентрации нитрокарбазола, не вступившего в реакцию, описанный в / 2 /.

Литература

1. И.П.Жеребцов, В.П.Лопатинский, С.П.Юдина, З.А.Мичурина. Известия ТПИ, т.257, 1973.
2. В.П.Лопатинский, И.П.Жеребцов, С.П.Юдина, Л.П.Белянина, Известия ТПИ, тот же сб.
3. Р.К.Эйхман, В.О.Лукашевич, Е.А.Силаева. ПОХ, 6, 93, 1939.
4. *G. G. Coker, S. G. Plant, P. B. Turner. J. Chem. Soc., 110, 1951.*
5. *H. M. Grotta, C. T. Riggle, A. E. Bearse. J. org. Chem., 29, №8, 2474, 1964.*
6. А.Вайсбергер и др. Органические растворители. Изд. ИЛ, М., 1958.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ МОЛИБДЕНА МЕТОДОМ

ПОЛЯРОГРАФИИ С НАКОПЛЕНИЕМ

А.А.Каплин, В.Ф.Слипченко, Н.Н.Зубкова

Известно, что методом инверсионной хронопотенциометрии возможно определение 10^{-3} - $5 \cdot 10^{-6}$ М молибдена на ртутном электроде [1-3]. Показано, что введение определенных количеств H_2O_2 (30%) повышает чувствительность определения молибдена [3]. Получены анодные пики Мо (VI) на графитовом электроде методом инверсионной вольтамперометрии [4], однако в этой работе для определения молибдена выбран очень сложный фон.

Нами изучена возможность определения методом ПН микроколичеств молибдена на более простых по составу фонах также с использованием графитового электрода.

Эксперимент выполнен на полярोगрафе ОН-102, скорость изменения потенциала 500 мВ/мин. В работе использован электролизер со вставными стаканчиками. Стандартные растворы молибдена готовили из препарата $(NH_4)_2MoO_4$.

Четко выраженные анодные пики Мо (VI) получены на фоне