

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 _{пл.} карбазола, °С	Внешний вид (окраска)
	карбазола по /2/	антрацена по /2/	фенантрена по /1/		
8 от 20.09.61	-	I,5	3,0	239-240	зеленоватый
3 от 23.03.64	96,0	I,8	3,5	238-240	грязно-серый
3 от 21.06.66	-	-	-	234-236	" "
14 от 1.11.57	98,2	I,6	0,6	244-245	белый
6 от 24.05.65	-	I,1	2,0	241-242	желтоват.

Продолжение табл. I

Серия и дата выпуска	Содержание компонентов, % вес.			Т _{пл.} карбазола, °С	Внешний вид (окраска)
	карбазола по /2/	антрацена по /2/	фенантрена по /1/		
8 от 21.04.64	94,9	-	-	235-238	грязно-серый
10 от 20.09.61	-	1,3	2,7	239-241	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, диметилформамида 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. Этапоном 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 $T_{пл.}$ ($245-246^{\circ}\text{C}$) и имеет чисто белую окраску. Однако выход на исходный продукт не превышает 20-30% 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- лейновым 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 удастся 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 246,5-246,8⁰С.

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