

БУЛЕТИНУЛ
АКАДЕМИЕЙ ДЕ ШТИИНЦЕ
А РСС МОЛДОВЕНЕШТЬ



ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК МОЛДАВСКОЙ ССР

С. С. Т. С.



БУЛЕТИНУА
АКАДЕМИЕЙ ДЕ ШТИИНЦЕ
А РСС МОЛДОВЕНЕШТЬ
ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК МОЛДАВСКОЙ ССР

№ 9

СЕРИЯ ЕСТЕСТВЕННЫХ И ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК

185/107
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
«КАРТА МОЛДОВЕНЯСКЭ»
КИШИНЕВ * 1963

Н. Н. ПРОСКИНА

СОЕДИНЕНИЯ ТРЕХВАЛЕНТНОГО КОБАЛЬТА С
1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ

Комплексные соединения трехвалентного кобальта с 1,10-фенантролингидратом еще недостаточно изучены. Соединения двухвалентного кобальта с 1,10-фенантролином впервые были получены Пфейффером и Вердельманом [1], позже А. В. Абловым [2]. Ими же были описаны некоторые соединения хрома и трехвалентного кобальта.

А. В. Аблов получил комплексную соль $\text{Co}[\text{phen}_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ фиолетового цвета при пропускании хлора во взвесь $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{phen} \cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ в небольшом количестве воды [2].

В дальнейшем было установлено, что эта соль имеет *цис*-строение [3, 4, 5].

Представляло интерес получить геометрический изомер этой соли, который по аналогии с аммиачными и этилендиаминовыми соединениями должен иметь зеленую окраску. Пфейффер и Вердельман описали получение зеленой соли такого же состава [6]. Однако получить зеленую соль *транс*-дихлоридифенантролинкобальтихлорид по их способу окислением хлором смеси хлористого кобальта с фенантролином в кислой среде не удалось, так как при окислении получается смесь двух зеленых продуктов с различными химическими и физическими свойствами.

Один из них светло-зеленого цвета (под микроскопом светло-зеленые таблички), в воде и спирте легко растворяется с образованием раствора желтого цвета. На бумажной хроматограмме одно четкое пятно с R_f 0,2, другое чуть заметное с R_f 0,7. Если к водному раствору прибавить несколько капель хлорной кислоты, то моментально образуется трудно растворимый осадок желтого цвета — трифенантролинкобальтиперхлорат.

Найдено, %: Co—6,39; 6,22.

Для $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{N}_2\text{H}_8)_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ вычислено, %: Co—6,31.

В нейтрализованный аммиаком и слегка подкисленный уксусной кислотой маточный раствор прибавляется NH_4NCS , а затем в нагретый раствор — пиридин. Из раствора выпадает осадок розового цвета, трудно растворимый в воде $[\text{CoPy}_4(\text{NCS})_2]$ (под микроскопом иглочки).

Таким образом, светло-зеленая соль имеет сложный состав: в нее входит ион трифенантролинкобальта и соль двухвалентного кобальта.

Действительно, при смешивании желтой соли трифенантролинкобальтихлорида с безводной солью хлористого кобальта в концентрированной соляной кислоте образуется голубовато-зеленый раствор. При выпаривании на водяной бане из раствора выпадают светло-зеленые кристаллы, которые хорошо растворяются в воде и образуют раствор желтого цвета. Перекристаллизовывают соль из горячей концентрированной кислоты с дальнейшим упариванием на водяной бане.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Академики АН Молдавской ССР Я. С. ГРОСУЛ (главный редактор), А. В. АБЛОВ (зам. главного редактора), Г. В. ЛАЗУРЬЕВСКИЙ, член-корреспондент АН МССР Ю. С. ЛЯЛИКОВ, кандидаты химических наук Н. И. ЛОБАНОВ, И. В. ТЕРЕНТЬЕВА, А. А. ШАМШУРИН

1746221
Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
Академии наук Киргизской ССР

Таблица 1

Результаты химического анализа светло-зеленой соли

Способ получения соли	Co	N	C	H
Путем окисления хлором смеси хлористого кобальта и фенантролина	12,15	9,00	46,02	2,96
	12,06	9,04	46,49	2,97
Смешиванием трифенантролинкобальтихлорида с хлористым кобальтом	12,50	9,22	46,12	
Вычислено для $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{N}_8\text{H}_8)_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{CoCl}_2 \cdot 3\text{HCl}$	12,47	8,89	45,75	2,88

Результаты химического анализа приведены в табл. 1. Спектры поглощения этими веществами света в видимой и ультрафиолетовой области полностью совпадают и мало чем отличаются от кривой поглощения трифенантролинкобальтихлорида (рис. 1). Поэтому можно считать, что эти вещества идентичны и имеют состав $[\text{Co}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{CoCl}_2 \cdot 3\text{HCl}$.

Если к водному раствору прибавить ионы Br^- , I^- , $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{phen}(\text{NO}_2)_4)]^-$, то осаждаются кристаллические соли желтого цвета состава $[\text{Co}(\text{phen})_3]\text{X}_3$.

Полученный при окислении хлором смеси хлористого кобальта и фенантролина темно-зеленый продукт в воде трудно растворим. На хроматограмме пятно размыто от точки приложения раствора до фронта растворителя. При действии на водный раствор соли хлорной кислотой из раствора выпадает трудно растворимая соль дихлородифенантролинкобальтиперхлорат.

Темно-зеленую соль можно получить при смешивании *цис*-дихлородифенантролинкобальтихлорида с безводной солью хлористого кобальта в концентрированной соляной

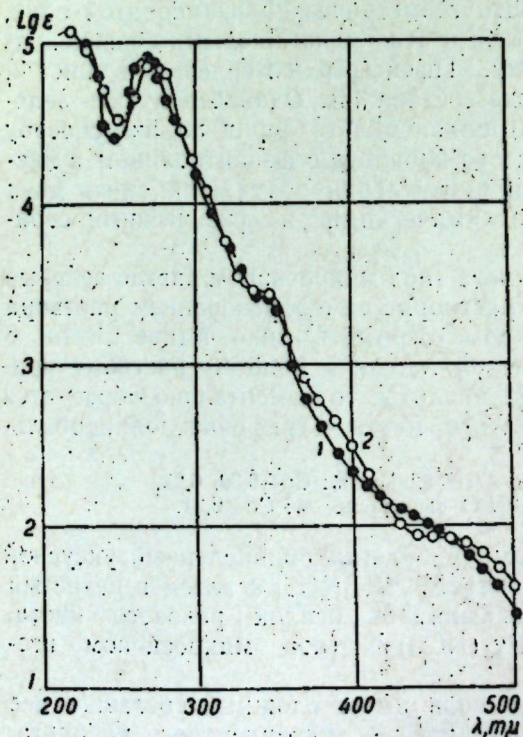


Рис. 1. Кривые поглощения света водных растворов:

1 — $[\text{Co}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2 \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$, $c = 10^{-3}$ моль/л;
2 — светло-зеленая соль, $c = 10^{-3}$ моль/л.

кислоте и дальнейшем упаривании на водяной бане. Вещество обладает такими же свойствами, как и темно-зеленая соль, полученная при окислении хлором смеси входящих в реакцию продуктов (табл. 2).

Таблица 2

Результаты химического анализа темно-зеленой соли

Способ получения соли	Co	N	C	H
Путем окисления хлором	14,21	8,96	45,94	2,83
	14,29	9,13	46,13	2,86
Смешиванием <i>цис</i> -дихлородифенантролинкобальтихлорида с хлористым кобальтом	14,23	9,02		
Вычислено для $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{N}_8\text{H}_8)_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 1/2\text{CoCl}_2 \cdot \text{HCl}$	14,09	8,93	45,97	2,73

Спектры поглощения света в видимой и ультрафиолетовой областях водными растворами этих веществ полностью совпадают. Первая полоса поглощения темно-зеленой соли в области 470—650 мμ по сравнению с фиолетовой солью дихлородифенантролинкобальтихлорида несколько смещена в коротковолновую область за счет наложения поглощения хлористого кобальта, который также поглощает в этой области (рис. 2).

Из вышесказанного видно, что эти вещества идентичны и имеют состав $[\text{Co}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 1/2\text{CoCl}_2 \cdot \text{HCl}$.

При обливании темно-зеленой соли жидким аммиаком образуется оранжевый раствор, из которого после добавления хлорной кислоты выделяется кристаллическое вещество желтого цвета — диамминодифенантролинкобальтиперхлорат (под микроскопом иголки). Чистота продукта проверялась хроматографическим методом. На бумажной хроматограмме одно четкое пятно с R_f 0,32.

При действии фенантролином на водный раствор фиолетовой соли дихлородифенантролинкобальтихлорида и дальнейшем нагревании на водяной бане получается соединение желтого цвета — трифенантролинкобальтихлорид. Чистота продукта проверялась хроматографическим методом. На бумажной хроматограмме одно четкое пятно с R_f 0,20. Кривые поглощения света водным раствором трифенантролинкобальтихлорида совпадают с кривой поглощения света водным раствором соли, полученной по методике Пфейффера и Вердельмана.

Если к водному раствору трифенантролинкобальтихлорида прибавить ионы Br^- , I^- , NO_3^- , NCS^- , $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]^-$, $[\text{Co}(\text{phen}(\text{NO}_2)_4)]^-$, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, то осаждаются кристаллические соли желтого цвета состава $[\text{Co}(\text{phen})_3]\text{X}_3$.

Спектры в видимой и ультрафиолетовой областях снимались на регистрирующем кварцевом спектрометре при комнатной температуре. Время съемки не превышало 20 минут.

При действии фенантролином на водный раствор гексанитрокобальтиата натрия в отношении 1:1 из раствора выделяется желтое кристаллическое вещество типа соли Эрдмана. Из рентгеноструктурного анализа известно, что у соли Эрдмана четыре группы NO_2 расположены в одной плоскости и две группы NH_3 находятся в *транс*-положении относительно друг друга [7]. Однако при действии спиртовым раствором фенантролина на водный раствор соли Эрдмана в отношении 1:1 из раствора мо-

ментально выпадают желтые кристаллы тетранитрофенантролинкобальтнатаммония. Это говорит о том, что в водном растворе соль Эрмана подвергается изомеризации, в результате которой фенантролин, за-

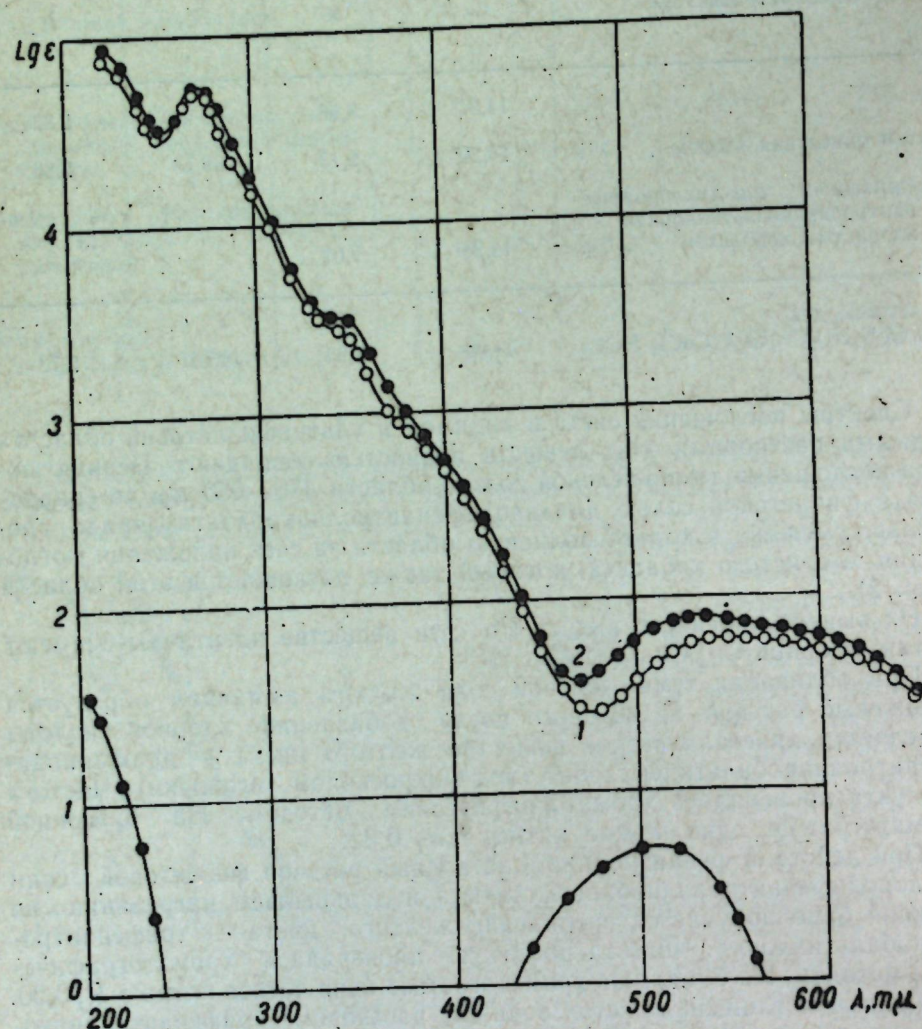
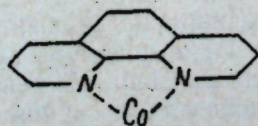


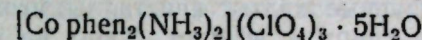
Рис. 2. Кривые поглощения света водных растворов:
1 — $1.2[\text{Cophen}_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $c \approx 10^{-3}$ моль/л; 2 — темно-зеленая соль,
 $c \approx 10^{-3}$ моль/л; 3 — $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $c = 10^{-2}$ моль/л

мещаая две группы аммиака, занимает два соседних места, образуя с металлом пятичленный цикл



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

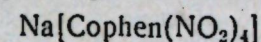
Диамминодифенантролинкобальтиперхлорат



При растирании в ступке темно-зеленой соли с жидким аммиаком цвет раствора меняется и трудно растворимая соль переходит в раствор. Затем всё застывает в виде розовой кашицы, которая постепенно растворяется с образованием оранжевого раствора. При добавлении хлорной кислоты выпадает кристаллический осадок желтого цвета. Вещество плохо растворимо в воде, спирте. Выход количественный.

Найдено, %: Co—7,14; 6,81; N—9,97; 10,08.
Для $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{NH}_3)_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ вычислено, %: Co—7,00; N—9,98.

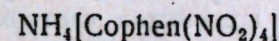
Тетранитрофенантролинкобальтиат натрия



К холодному раствору 1 г гексанитрокобальтата натрия в воде прибавляют 0,5 г твердого фенантролина. Через некоторое время из раствора выпадает желтый мелкокристаллический осадок. Кристаллы отсасывают на стеклянном фильтре, промывают водой, спиртом, эфиром, сушат на воздухе. Вещество не растворяется в холодной воде, плохо — в горячей. Выход количественный.

Найдено, %: Co—12,99; 13,28; N—19,96,
Для $\text{Na}[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{NO}_2)_4]$ вычислено, %: Co—13,21; N—18,84.

Тетранитрофенантролинкобальтиат аммония



К насыщенному водному раствору соли Эрмана прибавляют спиртовой раствор фенантролина — моментально образуется мелкокристаллический желтый осадок. Вещество отфильтровывают на стеклянном фильтре, промывают водой, спиртом, эфиром, сушат на воздухе. Продукт плохо растворяется в воде, хорошо — в спирте.

Найдено, %: Co—12,81; N—21,89.
Для $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{NO}_2)_4]$ вычислено, %: Co—13,36; N—22,23.

Трифенантролинкобальтисоли

Хлорид $[\text{Cophen}_3]\text{Cl}_3 \cdot 7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. К горячему раствору 3 г фиолетовой соли дихлордифенантролинкобальтихлорида в воде приливают горячий водный раствор 1,8 г фенантролина. Нагревают на водяной бане до изменения окраски от ярко-красной диакводифенантролинкобальтихлорида до желтой трифенантролинкобальтихлорида. В горячий раствор прибавляют небольшое количество твердого хлористого аммония и продолжают выпаривать на водяной бане до начала кристаллизации. При остывании из раствора выпадают большие желтые кристаллы, их отсасывают, промывают спиртом, эфиром и сушат на воздухе. Вещество очень хорошо растворимо в холодной воде и спирте.

Найдено, %: Co—6,79; 6,83; H_2O —16,14; 15,93.
Для $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]\text{Cl}_3 \cdot 7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ вычислено, %: Co—7,01; H_2O —16,06.

Бромид $[\text{Co phen}_3] \text{Br}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. К горячему раствору 2 г трифенантролинкобальтихлорида в воде прибавляют твердый бромистый калий, нагревают на водяной бане до начала кристаллизации. При остывании из раствора выпадают крупные желтые кристаллы, иголки. Кристаллы отсасывают, промывают спиртом, эфиром, сушат на воздухе. Вещество хорошо растворяется в холодной воде, хуже — в спирте. Продукт перекристаллизовывают из горячей воды.

Найдено, %: Co—6,62; N—9,58.
Для $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3] \text{Br}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ вычислено, %: Co—6,60; N—9,41.

Йодид $[\text{Co phen}_3] \text{I}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. К раствору 2 г трифенантролинкобальтихлорида в воде прибавляют твердый йодистый калий. Из раствора сразу выпадают блестящие коричневые кристаллы. Вещество отфильтровывают, промывают холодной водой, спиртом, эфиром, сушат на воздухе. Йодид трудно растворим в холодной воде, несколько лучше — в горячей.

Найдено, %: Co—5,61; C—42,37; H—2,67.
Для $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3] \text{I}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ вычислено, %: Co—5,75; C—42,15; H—2,75.

Роданид $[\text{Co phen}_3] (\text{NCS})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. К раствору 2 г трифенантролинкобальтихлорида в воде прибавляют твердый роданид калия. Выпадает темно-красный кристаллический осадок.

Найдено, %: Co—7,21; C—57,75; H—3,40; N—15,24.
Для $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3] (\text{NCS})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ вычислено, %: Co—7,28; C—57,85; H—3,48; N—15,57.

Нитрат $[\text{Co phen}_3] (\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. К разбавленному водному раствору 0,01 моля трифенантролинкобальтихлорида прибавляют 0,03 моля кристаллического азотнокислого серебра. Выпавший осадок хлористого серебра отфильтровывают. Маточный раствор выпаривают на водяной бане до появления осадка. Перекристаллизовывают из горячей воды с прибавлением небольшого количества азотнокислого аммония. Выпадают блестящие кристаллы желтого цвета.

Найдено, %: Co—6,37; N—14,96.
Для $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3] (\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ вычислено, %: Co—7,02; N—15,02.

Дитионат $[\text{Co phen}_3]_2 (\text{S}_2\text{O}_6)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. К раствору 1 г трифенантролинкобальтихлорида в воде прибавляют вычисленное количество твердого дитионата натрия. Через некоторое время из раствора выпадает желтый кристаллический осадок. Кристаллы отфильтровывают, промывают спиртом, эфиром, сушат на воздухе.

Найдено, %: Co—6,26; N—9,10.
Для $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]_2 (\text{S}_2\text{O}_6)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ вычислено, %: Co—6,46; N—9,22.

Персульфат $[\text{Co phen}_3]_2 (\text{S}_2\text{O}_8)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. К раствору 1 г трифенантролинкобальтихлорида в воде прибавляют вычисленное количество твердого персульфата натрия. Выпадает желтый кристаллический осадок.

Найдено, %: Co—5,86; 5,93; N—8,74.
Для $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]_2 (\text{S}_2\text{O}_8)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ вычислено, %: Co—6,14; N—8,76.

Эрдманат $[\text{Co phen}_3] [\text{Co}(\text{NH}_3)_2 (\text{NO}_2)_4]_3$. К разбавленному раствору 1 г трифенантролинкобальтихлорида в воде прибавляют вычисленное количество соли Эрдмана. Выпадает мелкий кристаллический осадок желтого цвета, очень трудно растворимый в воде. Выход количественный.

Найдено, %: Co—16,18; N—23,49.
Для $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3] [\text{Co}(\text{NH}_3)_2 (\text{NO}_2)_4]_3$ вычислено, %: Co—16,44; N—23,50.

Гексанитрокобальтиат $[\text{Co phen}_3] [\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. К раствору 1 г трифенантролинкобальтихлорида в воде прибавляют твердый гексанитрокобальтиат натрия. Из раствора сразу выпадает светло-желтый мелкокристаллический осадок, очень трудно растворимый в воде. Выход количественный.

Найдено, %: Co—11,99; N—16,77.
Для $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3] [\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ вычислено, %: Co—11,88; N—16,93.

ВЫВОДЫ

1. При окислении хлором смеси хлористого кобальта с 1,10-фенантролином в сильно кислой среде получается смесь двух зеленых продуктов сложного состава с различными химическими и физическими свойствами.

2. Синтезированы комплексные соединения трехвалентного кобальта с 1,10-фенантролином типа соли Эрдмана.

3. Изучены некоторые соли трифенантролинкобальтиата (III) (хлорид, бромид, нитрат, роданид, йодид, дитионат, персульфат, эрдманат, гексанитрокобальтиат).

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Pfeiffer, B. Werdelman, Z. anorg. chem., 261, 197 (1950).
2. А. В. Аблов, Ж. неорган. химии, 6, вып. 2 (1961).
3. А. В. Аблов, Д. М. Паладе, Ж. неорган. химии, 6, вып. 3 (1961).
4. А. В. Аблов, Д. М. Паладе, Ж. неорган. химии, 6, вып. 5 (1961).
5. А. В. Аблов, Д. М. Паладе, Ж. неорган. химии, 6, вып. 11 (1962).
6. P. Pfeiffer, B. Werdelman, Z. anorg. chem., 265, 31 (1950).
7. Сомуама, Bull. Chem. Soc. Japan, 30, 13 (1957).

Н. Н. ПРОСКИНА

КОМБИНАЦИИЛЕ КОБАЛТУЛУЙ III КУ 1,10-ФЕНАНТРОЛИНЭ

Резумат

Презента лукраре авя дрепт скоп сэ обцине кlorура де *транс*-дикло-рофенантролинкобалт (III). Дар, ын резултатул оксидэрий ку кlor а унуь аместек де кlorурэ де кобалт ши фенантролинэ ын медиу ачид се обцине аместекул а доуэ продусе де кулоаря верде ку композиция $[\text{Co phen}_3]\text{Cl}_3 \cdot \text{CoCl}_2 \cdot 2\text{HCl}$ ши $[\text{Co phen}_2\text{Cl}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{CoCl}_2 \cdot \text{HCl}]$ ку диферите проприетэць кимиче ши физиче. Прин тратаря хексанитрокобалтатулуй (III) де содиу ши тетранитродиаминокобалтатулуй (III) де амонну ку фенантролинэ ау фост обцинуте сэрурь комплексе де типул $\text{Me}[\text{Co phen}(\text{NO}_2)_4]$.

С'ау студият комбинациле комплексе де типул $[\text{Co phen}_3]\text{X}_3$ (унде $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{NO}_3^-, \text{NCS}^-, \text{S}_2\text{O}_6^{2-}, \text{S}_2\text{O}_8^{2-}, [\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]^-$, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$).

В. Н. ШАФРАНСКИЙ

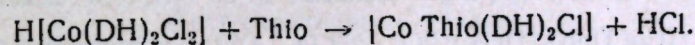
КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТРЕХВАЛЕНТНОГО КОБАЛЬТА С ДИМЕТИЛГЛИОКСИМОМ И ТИОКАРБАМИДОМ

Установлено [1], что тиокарбамид внедряется во внутреннюю сферу диоксиминов трехвалентного кобальта с образованием двух рядов солей $\text{Co}(\text{Thio})_2(\text{DH})_2\text{X}$ и $[\text{Co Thio}(\text{DH})_2\text{X}]$. В этой же работе описаны неэлектролиты $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_2, \text{NCS}$, а также электролиты $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_3$. В других работах [2—4] изучены диоксимины $\text{Co}(\text{III})$ с рядом производных тиокарбамида.

Продолжая исследования комплексных соединений $\text{Co}(\text{III})$ с тиокарбамидом, мы синтезировали новые соединения бис-диметилглиоксиматодитиокарбамидкобальти-иона. Найден новый способ получения неэлектролитов, а также получены их координационные димеры.

Соли типа $[\text{Co}(\text{Thio})_2(\text{DH})_2]\text{X}$ получались окислением водно-спиртовой смеси соли кобальта (II), диметилглиоксима и тиокарбамида, а также реакцией двойного обмена. Соответствующие соли, содержащие ионы $\text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_3^{2-}$, трудно выделить в чистом виде, так как происходит замещение тиокарбамида на указанные анионы.

Действие избытка тиокарбамида на диацидо-бис-диметилглиоксиматокобальтикислоты приводит к замещению только одного атома хлора с образованием неэлектролитов. Например:



Эта реакция является новым способом получения ацидо-бис-диметилглиоксиматодитиокарбамидкобальтисолей, описанных ранее А. В. Абловым с сотрудниками [1, 5].

Взаимодействием спиртовых растворов $[\text{Co}(\text{Thio})_2(\text{DH})_2]\text{NO}_3$ и $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{ацидо})_2]$ получены диацидо-бис-диметилглиоксиматокобальтиат бис-диметилглиоксиматодитиокарбамидкобальта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соли бис-диметилглиоксиматодитиокарбамидкобальта
 $[\text{Co}(\text{Thio})_2(\text{DH})_2]\text{X}$

Перхлорат $[\text{Co}(\text{Thio})_2(\text{DH})_2]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Растворяют при нагревании на водяной бане 1,9 г перхлората кобальта и 1,2 г диметилглиоксима в 30 мл этилового спирта. К профильтрованному раствору прибавляют теплый раствор 0,8 г тиокарбамида в 20 мл воды. Смесь окисляют током воздуха. Осаждаются светло-коричневые длинные иголки. Отсасывают, промывают водой, небольшим количеством этилового спирта и

затем эфиром. Вещество очень хорошо растворяется в метиловом и этиловом спиртах, довольно хорошо растворимо в воде. Выход 65%.

Найдено, %: Co—10,43; N—19,59.
Для $\text{CoC}_{10}\text{H}_{22}\text{ClN}_8\text{O}_8\text{S}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ вычислено, %: Co—10,22; N—19,45.

Сульфат $[\text{Co}(\text{Thio})_2(\text{DH})_2]_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Смесь 1,5 г $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 1,2 г диметилглиоксима в 50 мл 50%-ного этилового спирта нагревают при пропускании воздуха в течение 30 минут. Почти весь сернокислый кобальт переходит в раствор. К фильтрату прибавляют водный раствор 0,8 г тиокарбамида и продолжают окисление. Выпадают темно-коричневые крупные пластинки. Сульфат хорошо растворяется в воде, немного хуже в спирте. Выход 70%.

Найдено, %: Co—11,28; N—21,55.
Для $\text{Co}_2\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{N}_{16}\text{O}_{19}\text{S}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ вычислено, %: Co—11,23; N—21,32.

Дитионат $[\text{Co}(\text{Thio})_2(\text{DH})_2]_2(\text{S}_2\text{O}_6) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Растворяют при нагревании в воде нитрат бис-диметилглиоксимато-бис-тиокарбамидкобальта $[\text{Co}(\text{Thio})(\text{DH})_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и к полученному раствору прибавляют избыток дитионата натрия. При охлаждении раствора появляются крупные темно-коричневые кристаллы, хорошо растворяющиеся в спирте. Фильтруют, промывают водой, спиртом и эфиром. Выход 95%.

Найдено, %: Co—10,92; N—21,13.
Для $\text{Co}_2\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{N}_{16}\text{O}_{14}\text{S}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ вычислено, %: Co—10,74; N—20,77.

Персульфат $[\text{Co}(\text{Thio})_2(\text{DH})_2]_2(\text{S}_2\text{O}_8) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. При упаривании смеси растворов бис-диметилглиоксимато-бис-тиокарбамидкобальта и персульфата натрия выпадают темно-коричневые блестящие пластинки.

Найдено, %: Co—10,31; N—19,92.
Для $\text{Co}_2\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{N}_{16}\text{O}_{16}\text{S}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ вычислено, %: Co—10,44; N—19,85.

Оксалат $[\text{Co}(\text{Thio})_2(\text{DH})_2]_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Многоугольные пластинки, хорошо растворяющиеся в воде. Выход 75%.

Найдено, %: Co—11,64; N—22,30.
Для $\text{Co}_2\text{C}_{22}\text{H}_{41}\text{N}_{16}\text{O}_{12}\text{S}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ вычислено, %: Co—11,70; N—22,25.

Хлорат $[\text{Co}(\text{Thio})_2(\text{DH})_2]\text{ClO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Темно-коричневые блестящие длинные пластинки.

Найдено, %: Co—10,69; N—19,98.
Для $\text{CoC}_{10}\text{H}_{22}\text{ClN}_8\text{O}_7\text{S}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ вычислено, %: Co—10,52; N—20,03.

Взаимодействие тиокарбамида с диацидо-бис-диметилглиоксиматокобальткислотами

Действие на дихлорокислоту

К водной взвеси 1,8 г дихлоро-бис-диметилглиоксиматокобальткислоты прибавляют раствор 1,2 г (~трех молей) тиокарбамида в 20 мл воды. Через несколько минут появляются светло-коричневые кристаллики, а через 50—60 минут вся дихлорокислота вступает в реакцию, о чем можно судить по переходу окраски осадка из светло-зеленой в светло-коричневую. Через несколько часов осадок фильтруют, промывают водой, спиртом и эфиром. Вещество не растворяется в воде, слабо растворяется в этиловом спирте.

Найдено, %: Co—14,41; N—20,68.
Для $[\text{Co}(\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2)(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Cl}]$ вычислено, %: Co—14,71; N—20,97.

Действие на дибромокислоту

При взаимодействии дибромо-бис-диметилглиоксиматокобальткислоты с избытком (~трех молей) тиокарбамида получается светло-коричневый мелкокристаллический осадок. Выход 80%.

Найдено, %: Co—13,09.
Для $[\text{Co}(\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2)(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Br}]$ вычислено, %: Co—13,24.

Действие на диiodокислоту

Реакция протекает при нагревании до 70—80°. Темно-коричневый порошок.

Найдено, %: Co—11,80; N—17,38.
Для $[\text{Co}(\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2)(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{I}]$ вычислено, %: Co—11,97; N—17,10.

Действие на динитрокислоту

Взаимодействие протекает медленнее, чем с дигалогенокислотами. Светло-коричневый порошок.

Найдено, %: N—23,57.
Для $[\text{Co}(\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2)(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{NO}_2]$ вычислено, %: N—23,84.

Действие на нитрохлорокислоту

Светло-коричневый порошок.

Найдено, %: Co—14,11.
Для $[\text{Co}(\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2)(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{NO}_2]$ вычислено, %: Co—14,33.

Действие на дитиоцианатокислоту

Коричневые палочки. Выход 80%.

Найдено, %: N—22,95.
Для $[\text{Co}(\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2)(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)\text{NCS}]$ вычислено, %: N—23,16.

Координационные димеры

Дихлоро-бис-диметилглиоксиматокобальтнат бис-диметилглиоксиматодитиокарбамидкобальта $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{Thio})_2][\text{Co}(\text{DH})_2\text{Cl}_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Смешивают горячие растворы 1,08 г нитрата бис-диметилглиоксимато-бис-тиокарбамидкобальта в 100 мл метилового спирта и 0,72 г дихлоро-бис-диметилглиоксиматокобальткислоты в 100 мл метилового спирта. Выпадает светло-коричневый мелкокристаллический осадок. Вещество в воде и спирте плохо растворяется.

Найдено, %: Co—12,99; N—18,58.
Для $\text{Co}_2\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{N}_{12}\text{O}_8\text{S}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ вычислено, %: Co—12,96; N—18,48.

Дибромо-бис-диметилглиоксиматокобальтнат бис-диметилглиоксиматодитиокарбамидкобальта $[\text{Co}(\text{Thio})_2(\text{DH})_2][\text{Co}(\text{DH})_2\text{Br}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Получают аналогично предыдущему соединению. Коричневый мелкокристаллический осадок. Выход 70%.

Найдено, %: Co—12,93; N—18,56.
Для $\text{Co}_2\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{Br}_2\text{N}_{12}\text{O}_8\text{S}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ вычислено, %: Co—12,98; N—18,50.

Диiodо-бис-диметилглиоксиматокобальтнат бис-диметилглиоксиматодитиокарбамидкобальта $[\text{Co}(\text{Thio})_2(\text{DH})_2][\text{Co}(\text{DH})_2\text{I}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Темно-коричневые блестящие пластинки, почти не растворяются в воде и спирте. Выход 75%.

Найдено, %: Co — 11,77; N — 16,55.
Для $\text{Co}_2\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{I}_2\text{N}_{12}\text{O}_8\text{S}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ вычислено, %: Co — 11,78; N — 16,78.

Хлоробромо-бис-диметилглиоксиматокобальтнат бис-диметилглиоксиматодитиокарбамидкобальта $[\text{Co}(\text{Thio})_2(\text{DH})_2][\text{Co}(\text{DH})_2\text{ClBr}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
Светло-коричневый мелкокристаллический порошок.

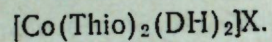
Найдено, %: Co — 13,20; N — 18,94.
Для $\text{Co}_2\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{ClBrN}_{12}\text{O}_8\text{S}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ вычислено, %: Co — 13,37; N — 19,05.

Нитробромо-бис-диметилглиоксиматокобальтнат бис-диметилглиоксиматодитиокарбамидкобальта $[\text{Co}(\text{Thio})_2(\text{DH})_2][\text{Co}(\text{DH})_2\text{Br}(\text{NO}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$.
Светло-коричневый порошок.

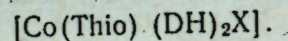
Найдено, %: Co — 13,32; N — 20,74.
Для $\text{Co}_2\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{BrN}_{13}\text{O}_{10}\text{S}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ вычислено, %: Co — 13,47; N — 20,82.

ВЫВОДЫ

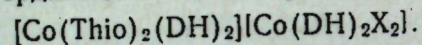
1. Синтезировано несколько новых соединений типа



2. Обнаружено, что при действии избытка тиокарбамида на диацидо-бис-диметилглиоксиматокобальткислоты замещается только один кислотный остаток с образованием неэлектролитов



3. Выделены координационные димеры состава



ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Аблов, Н. М. Самусь, Докл. АН СССР, 123, 457 (1958).
2. А. В. Аблов, В. Н. Шафранский, Ж. неорганической химии, 6, 1781 (1961).
3. А. В. Аблов, Н. В. Гэрбэлэу, Ж. неорганической химии, 6, 2686 (1961).
4. А. В. Аблов, В. Н. Шафранский, Ж. неорганической химии, в печати.
5. А. В. Аблов, Н. М. Самусь, О. А. Болога, Ж. неорганической химии, 6, 2680 (1961).

В. Н. ШАФРАНСКИЙ

КОМБИНАЦИИ КОМПЛЕКСЕ АЛЕ КОБАЛТУЛУИ ТРИВАЛЕНТ КУ ДИМЕТИЛГЛИОКСИМА ШИ ТИОКАРБАМИДА

Резумат

Ау фост синтезирате кытева комбинаций ной де типул $[\text{Co}(\text{Thio})_2(\text{DH})_2]\text{X}$. Дакэ се тратязэ ку ун екскес де тиокарбамидэ ачизий ди-ацидо-бис-диметилглиоксиматокобальтчы рэмыне нумай ун рест ачид че формязэ неэлектролиць $[\text{Co}(\text{Thio})(\text{DH})_2\text{X}]$. Прин аместекул солуциилор фербинць де ачизь диацидо-бис-диметилглиоксиматокобальтчы ши нитрат бис-диметилглиоксиматодитиокарбамидкобальт се елиминэ димерь де композиция $[\text{Co}(\text{Thio})_2(\text{DH})_2][\text{Co}(\text{DH})_2\text{X}_2]$.

И. Б. БЕРСУКЕР, Б. Г. ВЕХТЕР, Ю. Г. ТИТОВА

ЭФФЕКТ ИНВЕРСИОННОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ ДЛЯ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

1. Введение

В предыдущих сообщениях одного из нас разработана теория [1] и исследованы некоторые приложения [2—4] так называемого инверсионного расщепления электронноколебательных уровней комплексов переходных металлов. Было показано, что при наличии у центрального атома незаполненной d -оболочки, приводящей к вырождению электронного термина в конфигурации правильного октаэдра и, следовательно, к наличию нескольких равновесных конфигураций более низкой симметрии (эффект Яна—Теллера), переходы между последними приводят к дополнительному расщеплению термов. Это расщепление по аналогии с подобным же явлением в аммиаке было названо нами инверсионным, хотя в отличие от аммиака в октаэдрических комплексах полная инверсия при переходе от одной равновесной конфигурации к другой не имеет места.

Инверсионное расщепление, как оказалось, обладает некоторыми особенностями, ввиду чего становится актуальным его учет при решении ряда задач. К последним относятся прежде всего задачи электронного парамагнитного резонанса, поскольку величина инверсионного расщепления в большинстве случаев оказывается того же порядка, что и величины квантов, используемых в радиоспектроскопии. Приложение представлений об инверсионных расщеплениях к задаче ЭПР октаэдрических комплексов иона Cu^{2+} позволило объяснить наблюдаемый на опыте температурный переход от одного вида спектра к другому в гидратированных солях меди с тригональной симметрией [2]. Исследование возможностей переходов между инверсионными уровнями позволило также предсказать сильное резонансное поглощение ультразвука в подобных системах [3].

Поскольку в упомянутых работах главное внимание было уделено только октаэдрическим комплексам, представлялось интересным распространить полученные результаты и на тетраэдрические комплексы, что и сделано в настоящей статье. С учетом результатов, полученных ранее для внутренней асимметрии в тетраэдрических комплексах двумя из авторов [5], исследование инверсионного расщепления в этих комплексах свелось к «адаптации» формул, полученных для октаэдрических комплексов [1], на случай тетраэдрических и к проведению соответствующих оценок.

2. Формулы инверсионного расщепления в тетраэдрических комплексах

Рассмотрим тетраэдрический комплекс типа MA_4 , где M — атом или ион переходного металла с электронной конфигурацией d^n (поверх замкнутой оболочки). Возможные равновесные конфигурации таких комплексов приведены в предыдущей работе [5]. В случае d^1 основное состояние в конфигурации правильного тетраэдра соответствует двукратно вырожденному электронному терму E и система обладает тремя эквивалентными равновесными конфигурациями, в которых тетраэдр искажен вдоль одной из трех осей второго порядка. Это искажение по симметрии соответствует ядерным смещениям колебания типа S_{2a} (в обозначениях координат, например, по [6], см. ниже). При этом в равновесной конфигурации два угла между связями, не имеющие общей стороны, например α_{12} и α_{34} (см. рисунок), больше тетраэдрических, остальные углы меньше тетраэдрических (при одинаковых длинах связей металл — лиганд), а три равновесные конфигурации отличаются лишь ориентацией этого искажения в пространстве, т. е. тем, какие пары углов выбраны в качестве выделенных (см. [5]).

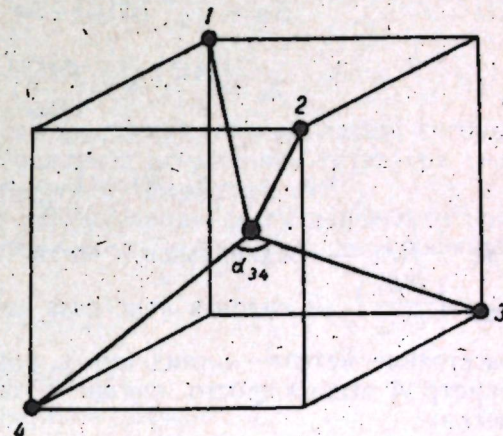


Рис. 1

Наряду с такими тремя равновесными конфигурациями возможны еще три равновесные конфигурации, при которых эти два угла меньше (а остальные больше) тетраэдрических. По аналогии со случаем термина E_g для октаэдрических комплексов [1] можно показать, что последние три конфигурации не эквивалентны первым и обладают большей энергией. Поэтому мы их рассматривать не будем.

В соответствии с требованиями теории [1] предположим, что величина барьера между равновесными конфигурациями достаточно велика, так что вблизи минимума энергии системы, соответствующего каждой конфигурации, ее состояние может быть описано в адиабатическом приближении при помощи функций

$$\Phi_{ix} = \psi_i(q, Q) \prod_{\alpha=1}^p X_{n_\alpha}(Q_\alpha^i), \quad i = 1, 2, 3, \quad (1)$$

где ψ_i — электронные функции вблизи минимумов и в нулевом приближении имеют вид ([1], формула (10)):

$$\psi_1 = \varphi_4, \quad \psi_2 = -\frac{1}{2}\varphi_4 + \frac{\sqrt{3}}{2}\varphi_5, \quad \psi_3 = -\frac{1}{2}\varphi_4 - \frac{\sqrt{3}}{2}\varphi_5; \quad (2)$$

φ — водородоподобные d -функции;

$X_{n_\alpha}(Q_\alpha^i)$ — гармонические осцилляторы, описывающие колебательную систему вблизи i -го минимума (посредством α кратко обозначен набор квантовых чисел n_1, \dots, n_p , характеризующих колебательное состояние системы). Из них соответствующие колебания типа $S_{2a}^{(i)}$ и $S_{2b}^{(i)}$ имеют смещенные

положения равновесия по сравнению с аналогичными колебаниями правильного тетраэдра S_{2a} и S_{2b} :

$$\begin{aligned} S_{2a}^{(1)} &= S_{2a} - S_0, & S_{2b}^{(1)} &= S_{2b}, \\ S_{2a}^{(2)} &= -\frac{1}{2} S_{2a} + \frac{\sqrt{3}}{2} S_{2b} - S_0, & S_{2b}^{(2)} &= \frac{1}{2} S_{2b} + \frac{\sqrt{3}}{2} S_{2a}, \\ S_{2a}^{(3)} &= -\frac{1}{2} S_{2a} - \frac{\sqrt{3}}{2} S_{2b} - S_0, & S_{2b}^{(3)} &= -\frac{1}{2} S_{2b} + \frac{\sqrt{3}}{2} S_{2a}. \end{aligned} \quad (3)$$

$$\text{Здесь [6] } S_{2a} = \frac{R_0}{\sqrt{12}} (2\Delta z_{12} - \Delta z_{13} - \Delta z_{14} - \Delta z_{21} - \Delta z_{24} + 2\Delta z_{31}), \quad (4)$$

$$S_{2b} = \frac{R_0}{2} (\Delta z_{23} - \Delta z_{13} - \Delta z_{14} - \Delta z_{24}),$$

$$S_0 = \frac{A}{K_a}, \quad A = \left(\frac{\partial V_{01}}{\partial S_{2a}} \right)_0 = \frac{0,467}{R_0} \left(\frac{5}{9} F_1 - F_2 \right), \quad (5)$$

$$F_n(R) = \int_0^\infty \frac{r^n}{R^{n+1}} f^2(r) r^2 dr,$$

где $f(r)$ — радикальная часть водородоподобной d -функции, $K_a = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S_{2a}^2} \right)_0$ — силовая константа для смещения типа S_{2a} , а R_0 — расстояние металл-лиганд (ср. с формулами (11) и (12) в [1]). Параметр A весьма просто связан с отклонениями углов от тетраэдрических:

$$\Delta z_{12} = \Delta z_{14} = -2\Delta z_{13} = -2\Delta z_{21} = -2\Delta z_{24} = -2\Delta z_{31} = \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{A}{R_0 K} \quad (6)$$

При учете взаимодействия между конфигурациями по теории возмущений каждое электронно-колебательное состояние равновесной конфигурации расщепляется на три, из которых основное A_1 не вырождено, а возбужденное E двукратно вырождено [1]. Соответствующие этим уровням волновые функции имеют вид

$$\begin{aligned} \Psi_{1x} &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\Phi_{1x} + \Phi_{2x} + \Phi_{3x}), \\ \Psi_{2x} &= \frac{1}{\sqrt{6}} (2\Phi_{1x} - \Phi_{2x} - \Phi_{3x}), \\ \Psi_{3x} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_{2x} - \Phi_{3x}), \end{aligned} \quad (7)$$

и энергетическое расстояние между уровнями A_1 и E — величина инверсионного расщепления определяется формулой

$$\delta_x = 3\Delta E_a \gamma_x, \quad (8)$$

где $\Delta E_a = A^2/2K_a$ — разность энергии правильного и искаженного тетраэдров (наибольшая высота барьера между равновесными конфигурациями), а γ_x — интеграл перекрытия колебательных функций различных равновесных конфигураций

$$\gamma_x = \int \prod_{\alpha=1}^p X_{n_\alpha} (Q_\alpha^{(1)}) \prod_{\alpha=1}^p X_{n_\alpha} (Q_\alpha^{(2)}) \prod_{\alpha=1}^p dQ_\alpha \quad (9)$$

Для основного колебательного состояния $n_1 = n_2 = \dots = n_p = 0$ можно получить

$$\gamma_0 = \exp(-3\Delta E_a/2\hbar\omega). \quad (10)$$

В случае электронной конфигурации центрального иона d^9 основное состояние комплекса соответствует электронному терму T_2 . В этом случае картина инверсионных расщеплений более сложна, так как помимо рассматриваемых выше типов равновесных конфигураций возможны также равновесные конфигурации с искаженным тетраэдром типа T_2 [1]. Для искаженного тетраэдра типа S_{2a} в случае терма T_2 инверсионное расщепление появляется лишь во втором приближении теории возмущений [1]. Его величина выражается формулой

$$\delta_x = \frac{9}{2} \Delta E_b \gamma_x^2, \quad (11)$$

где

$$\Delta E_b = \frac{1}{2} \sum K_{ij}^{pp} (\Delta R_i)_p (\Delta R_j)_q, \quad (12)$$

и суммирование проводится по тем смещенным координатам, которые приводят к равновесной конфигурации с искажением тетраэдра типа T_2 [5], а λ_x — определяется по-прежнему формулой (9).

В случае, когда равновесные конфигурации тетраэдрического комплекса соответствуют его искажению типа T_2 , формула инверсионного расщепления имеет вид

$$\delta_x = \frac{8}{3} \Delta E_b \gamma_x, \quad (13)$$

где по аналогии со случаем октаэдра [1]

$$\gamma_0 = \exp(-4\Delta E_b/3\hbar\omega_b), \quad (14)$$

ω_b — частота соответствующего колебания (типа t_2)¹⁾.

3. Численные оценки и обсуждения

Численные оценки величины инверсионного расщепления можно получить непосредственно по приведенным выше формулам, если использовать результаты предыдущей работы [5]. В табл. 1, 2 приведены результаты таких оценок для примеров комплексов $VCl_4(d^1)$ и $CuCl_4^{2-}(d^9)$. В последнем случае оценка дана как для искажений типа E , так и для искажений типа T_2 .

Следует особо подчеркнуть, что численные результаты являются весьма приближенными, особенно в случае $CuCl_4^{2-}$, для которого они ни в коей мере не могут претендовать на сколько-нибудь точное значение. Это объясняется тем, что в формулах инверсионного расщепления фигурирует экспонента, в показателе которой стоит величина ΔE , определяемая силовыми константами комплекса. В случае $CuCl_4^{2-}$ сюда входят почти все силовые константы. Экспериментальные данные о частотах колебаний этого комплекса, из которых можно было бы оценить эти константы, нам не известны. Поэтому при оценке инверсионного расщепления в этом случае мы пользовались примерными соотношениями

¹⁾ Формулу для γ_0 , вообще говоря, следовало бы определить на основании (9), найдя предварительно осцилляторные функции, соответствующие нормальным колебаниям в каждом минимуме. Однако определение нормальных координат здесь встречает трудности. С другой стороны, для искажений симметрии E формулы для расщеплений в тетраэдре и октаэдре совпадают. Поэтому представляется возможным и для случая симметрии T воспользоваться формулами, полученными для октаэдра.

между силовыми константами, известными из анализа частот колебаний других тетраэдрических комплексов (например, GeCl_4 и CCl_4 [6]), приняв для частот колебаний ω_a и ω_b разумные, на наш взгляд, значения, приведенные в таблице. Мы видим, что искажения типа E в этом случае приводят к очень малым инверсионным расщеплениям, что связано с большим барьером между равновесными конфигурациями.

Для искажений типа T инверсионные расщепления в этом комплексе довольно велики.

Таблица 1

Оценка величины инверсионного расщепления в комплексе VCl_4

$\omega(E), \text{см}^{-1}$	$K_a, \text{ат. ед.}$	$\Delta\alpha_{12}$	$\Delta E_a, \text{см}^{-1}$	γ_0	$\delta_0, \text{см}^{-1}$
112	$0,56 \cdot 10^{-2}$	$-8,1^\circ$	480	$1,6 \cdot 10^{-3}$	2,3

Таблица 2

Оценка величины инверсионных расщеплений в комплексах CuCl_4^{2-}

$\omega_a, \text{см}^{-1}$	$\Delta E_a, \text{см}^{-1}$	$\omega_b, \text{см}^{-1}$	$\Delta E_b, \text{см}^{-1}$	Искажение типа E		Искажение типа T_2	
				γ_0	$\beta_0, \text{см}^{-1}$	γ_0	$\delta_0, \text{см}^{-1}$
125	2400	150	530	10^{-12}	10^{-21}	0,008	11

Для примера VCl_4 полученные данные более точны, так как, во-первых, в этом случае требуется всего одна константа, соответствующая координате симметрии S_{2a} , и, во-вторых, для этого комплекса известны частоты колебаний [7]. Полученное инверсионное расщепление основного состояния $\delta_0 \sim 10^4 - 10^5 \text{ Мгц}$ показывает, что эффект может оказаться существенным при решении задач электронного парамагнитного резонанса в подобных системах (ср. [3] и [4]), а также при исследовании некоторых оптических и термодинамических свойств.

ЛИТЕРАТУРА

- И. Б. Берсукер, ЖЭТФ, 43, 1315, (1962).
- И. Б. Берсукер, ЖЭТФ, 44, вып. 4, 1239 (1963).
- И. Б. Берсукер, ЖЭТФ, 44, вып. 5, 1577 (1963).
- И. Б. Берсукер, Б. Г. Вехтер, ФТТ, 5, 2432 (1963).
- И. Б. Берсукер, Ю. Г. Титова, Тезисы Всесоюзного совещания по применению физических методов к исследованию комплексных соединений, Кишинев 1962; ЖСХ, 4, № 6 (1963).
- Y. Morino, Y. Nakamura, J. Chem. Phys., 32, 643 (1960).
- A. Blankenship, R. L. Belford, J. Chem. Phys., 36, 633 (1962).

И. Б. БЕРСУКЕР, Б. Г. ВЕХТЕР, Ю. Г. ТИТОВА

ЭФФЕКТУЛ ДЕСКОМПУНЕРИЙ ИНВЕРСИВЕ А КОМПЛЕКШИЛОР ТЕТРАЭДРИЧЬ АЙ МЕТАЛЕЛОР ТРАНЗИТИВЕ

Резюме

Се студиязэ ефектул дескомпунерий ын урма интеракциунний конфигурацилор екиваленте а стратурилор компушилор комплексъ ай металелор транзитиве ку асиметрие интерне. Сау экзаминат комплексий тетраэдрич ку конфигурация електронилор d^1 ши d^9 . Прин аналожие ку казул комплексилор октаэдрич ау фост гэсите координателе симетрией ын фиенкаре минимум ши сынт калкулате валориле дескомпунерилор инверсиве ын казул десфигурэрий E ши T_2 . Калкулеле ефектуате требуе сэ фиен луате ын самэ ла интерпретаря унор ынсуширь физиче але комплексилор студияць.

Ю. С. ЛЯЛИКОВ, Р. М. НОВИК, Ш. Е. ВАССЕРШТЕИН

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ КАТИОНОВ НА ФОНЕ РАСПЛАВЛЕННОГО ФОРМИАТА АММОНИЯ

В полярографии расплавленных солей при сравнительно высоких температурах в качестве материала для электродов обычно используется твердый металл (преимущественно платина). Наряду с этим проводятся работы по исследованию низкоплавких расплавов с помощью ртутного капельного электрода, что дает возможность применять к расплавам все закономерности, которые были установлены Гейровским и Ильковичем для водных растворов.

Стейнберг и Нэчтрайб [1] применили ртутный капельный электрод в расплавленной нитратной смеси при температуре 125—150°. Они показали, что в низкоплавких системах ртутный капельный электрод может быть использован так же, как и в водных растворах.

Кристи и Остерьянг [2] изучили поведение хлорокомплексов свинца, кадмия и никеля на ртутном капельном электроде в расплаве $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$ при 180°.

В качестве фонов при изучении низкотемпературных расплавов с ртутным капельным электродом применяются также органические вещества.

Венки и Зулиани [3] получили волны восстановления меди, никеля и двухвалентной ртути на фоне расплавленной мочевины при 132°.

Ртутным капельным электродом в полярографии расплавов пользовался также Колихман [4], который исследовал полярографическое поведение большого числа ионов на фоне расплавленного муравьинокислого аммония (при 125°).

Интересно было уточнить данные Колихмана относительно механизма электровосстановления. С этой целью мы исследовали поведение ряда катионов на формиатном фоне (т. пл. 116°).

Работа проводилась на полярографе с автоматической записью интегральных и дифференциальных полярограмм. Электролизер представлял собой стакан из тугоплавкого стекла емкостью 25 мл. Отверстие электролизера плотно закрывалось резиновой пробкой, в которую вставлялись электроды, термометр и трубка для продувания азота. Ячейка помещалась в печь, температура которой регулировалась с помощью терморегулятора с точностью $\pm 3^\circ$. Интервал изучаемых температур 117—123°. Электроды: катод — ртутный капельный с периодом капания 2,5 секунд, анод — платиновая пластинка размером 10×16 мм.

Известно [5, 6], что поляризация анода оказывает существенное влияние на величину, определяющую число электронов, которые принимают участие в электродной реакции. В наших условиях поляризация анода незначительна и при расчетах не учитывалась.

Потенциал разряда фона в данном температурном интервале 0,9 в. На этом фоне исследованы $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, CuSO_4 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и ZnSO_4 . При

введении в расплав солей кадмия, свинца и меди получались четкие волны, воспроизводимые и устойчивые во времени (рис. 1). Волны цинка нечетки, так как потенциал восстановления его близок к потенциалу разряда фона и область предельного тока сливается с подъемом на вольт-амперной кривой формиата аммония.

Был проведен анализ полученных вольтамперных кривых по уравнениям Гейровского—Ильковича и Кольтгофа—Лингейна.

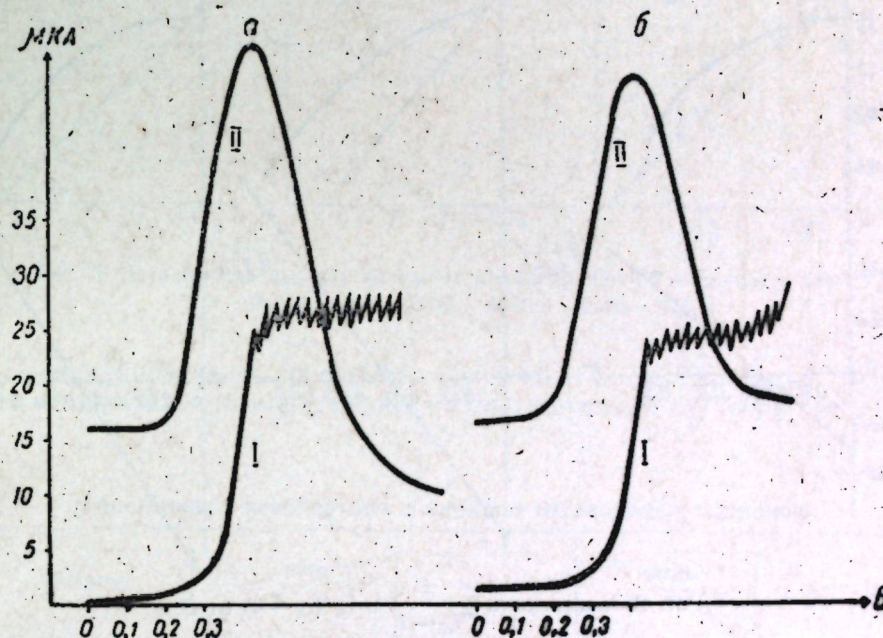


Рис. 1. Интегральные (I) и дифференциальные (II) полярограммы при 120°C для растворов:

а — $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ($N=1,9 \cdot 10^{-4}$); б — $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ($N=1,8 \cdot 10^{-4}$)

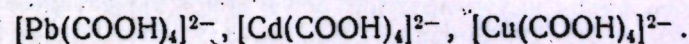
Графики $E - \lg \frac{i}{i_d - i}$ представляют собой прямые линии, в то время как в координатах $E - \lg (i_d - i)$ значительно отклоняются от прямой (рис. 2).

Следовательно, полярограммы исследуемых катионов точнее описываются уравнением Гейровского—Ильковича. Результаты анализа полярографических волн (потенциалы полуволн, $\frac{\Delta E}{\Delta \lg \frac{i}{i_d - i}}$ приведены в

табл. 1).

Величина $\frac{2,3 RT}{F}$ при температуре 117—120°C равна 0,078. Из данных таблицы следует, что на катоде протекает одноэлектронный процесс.

В растворах формиат-ион является комплексообразователем и с ионами свинца, меди и кадмия образует несколько комплексных соединений [7, 8]. По аналогии с растворами в наших условиях (избыток формиата) наиболее вероятно образование комплексов



Поэтому следует предположить, что на электроде протекает двухэлектронный процесс с замедленным разрядом и волна восстановления комплексов описывается уравнением

$$E'' = \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{k}{x'' \Phi} - \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{i''}{i_d'' - i''}$$

предлагаемым в работе [9].

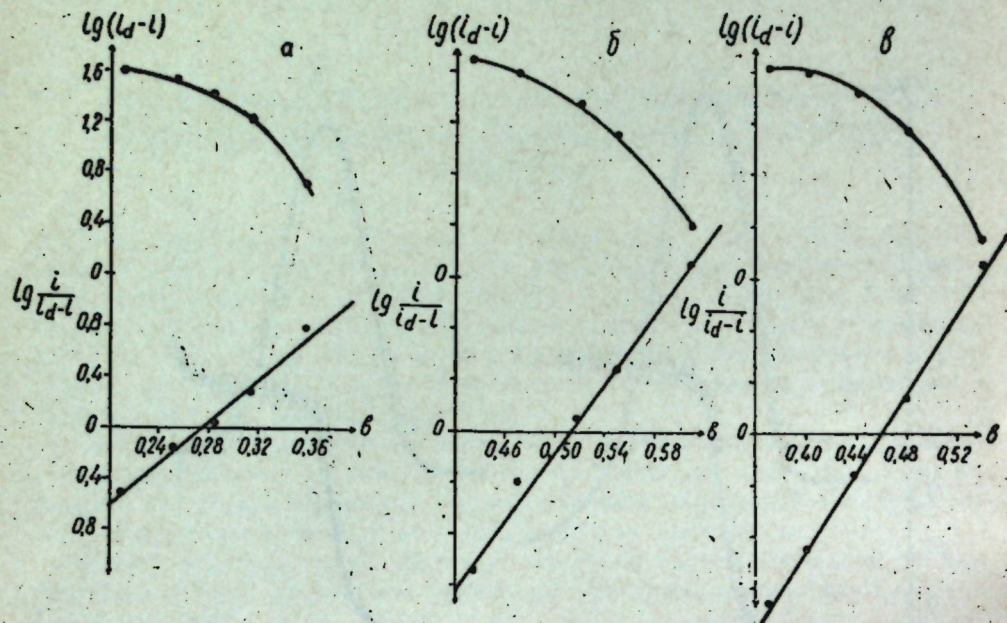


Рис. 2. Зависимость $\lg \frac{i}{i_d - i}$ и $\lg(i_d - i)$ от E :

а — для CuSO_4 ($N=0,00025$); б — для $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ($N=0,00031$); в — для $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ($N=0,00028$)

Таблица 1
Результаты анализа полярографических волн по уравнению Гейровского—Ильковича

Вещество	N мольная доля	i_d мкА	$E_{1/2, \text{с}}$ (среднее)	$\frac{\Delta E}{\Delta \lg \frac{i}{i_d - i}}$	
				среднее	
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	0,000197	28,5	0,41	0,059	0,078
	0,000277	45,0	0,43	0,061	
	0,000399	72,3	0,41	0,082	
	0,000428	78,0	0,41	0,111	
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	0,00017	24,0	0,42	0,058	0,075
	0,00023	37,2	0,50	0,073	
	0,00031	52,0	0,52	0,078	
	0,00037	71,0	0,65	0,089	
CuSO_4	0,00011	13,0	0,18	0,086	0,097
	0,00025	35,0	0,27	0,086	
	0,00034	50,0	0,28	0,111	

Исследована концентрационная зависимость величины предельного тока. Между диффузионным током (или высотой волны) и концентрацией существует прямолинейная зависимость (рис. 3), отвечающая уравнению $i_d = kN$.

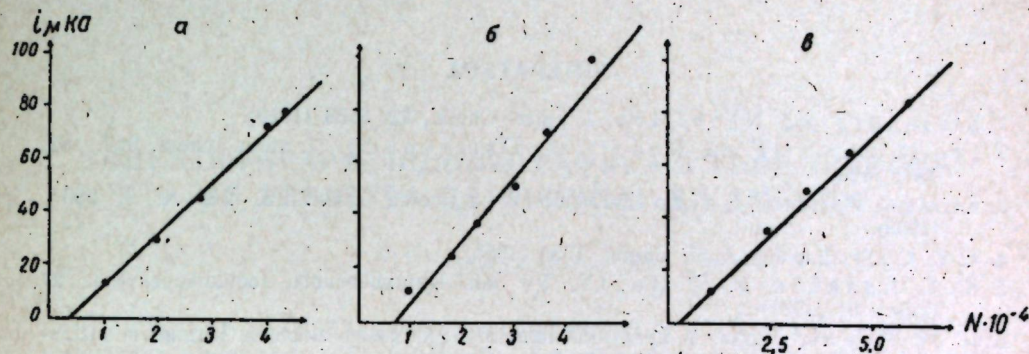


Рис. 3. Зависимость высоты волны от концентрации (N — мольная доля):
а — $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; б — $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; в — $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

По калибровочным графикам с точностью до $\pm 10\%$ можно проводить количественные определения соответствующих катионов (табл. 2).

Таблица 2
Определение неизвестных количеств исследуемых катионов

Вещество	Взято $N \cdot 10^{-4}$	h , мкА	Найдено $N \cdot 10^{-4}$	% ошибки
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	1,41	20,0	1,40	- 0,7
	2,91	58,9	3,30	+ 13,7
	0,75	7,6	0,81	+ 8,0
CuSO_4	1,87	21,8	1,76	- 5,8
	3,12	42,9	3,12	0
	4,75	67,6	4,75	0
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	0,90	8,7	1,00	+ 11,1
	2,10	33,4	2,10	0
	2,70	47,3	2,75	0

ВЫВОДЫ

Изучено полярографическое поведение ионов кадмия, свинца, меди и цинка на капельном ртутном электроде в расплаве формиата аммония.

Следует предположить, что при катодном восстановлении происходит разряд комплексных ионов и полярографическая волна описывается уравнением, предложенным в работе Грищенко [9].

Для исследованных катионов справедливо уравнение $i_d = kN$. По калибровочным графикам с точностью до $\pm 10\%$ можно проводить количественные определения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Steinberg and Nachtrieb, J. amer. Chem., 72, 3558 (1950).
2. Joe H. Christie and Robert A. Osteryoung, J. amer. chem. Soc., 82, 1841 (1960).
3. Enrico Vecchi, Guido Zulliani. La ricerca scientifica, 25, № 9, 2667, (1955).
4. E. Z. Collichman, Anal. Chem., 1559 (1955).
5. Ю. С. Ляликов, Р. М. Новик, Уч. зап. Кишиневского госуниверситета, 27 (хим.), 61 (1957).
6. Р. М. Новик, Теория и практика поляррографического анализа, Кишинев, «Штиинца», 1962, стр. 306—310.
7. Herbert M. Hershenson, Ruth Thompson, Brooks and Mary E. Murphu, J. Amer. Chem. Soc., № 9, 2046, (1957).
8. Ф. М. Батыршина и В. Ф. Торопова, Уч. зап. Казанского университета, 116, кн. 5, стр. 91.
9. В. Ф. Грищенко, Автореферат диссертации на соискание ученой степени канд. хим. наук, Киев, 1963.

Ю. С. ЛЯЛИКОВ, С. М. НОВИК, Ш. Е. ВАССЕРШТЕИН

ИДЕНТИФИКАРЯ ПОЛАРОГРАФИКЭ А УНОР КАТИОНЬ
ЫН ТОПИТУРА ДЕ ФОРМИАТ ДЕ АМОНИУ

Резумат

С'а студият компортаря поларографикэ а Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} ши Zn^{2+} ку ажуторул электродулуй де меркур пикурэтор ын топитурэ де формиат де амониу.

Се пресупуне, кэ прочесул катодик аре лок ка резултат ал редучерий ионилор комплекшь.

Курба поларографикэ обцинутэ се супуне екуацией дескрисе де Грищенко.

Катионий черчетаць се супун екуацией $i_d = kN$.

Метода пермите де а идентифика субстанцеле менционате ку о прецизие де 10%.

Ю. С. ЛЯЛИКОВ, Р. М. НОВИК, Л. Г. КИРИЯК

ПОВЕДЕНИЕ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ПРИ ПОЛЯРОГРАФИРОВАНИИ

Твердые электроды расширяют возможность применения полярографии как для теоретических, так и для практических целей. Они позволяют развивать анодную полярографию и метод амперометрического титрования, изучать кинетику электродных процессов, а также молекулярное состояние и некоторые электрохимические процессы в расплавах и т. д.

На практике чаще всего применяются твердые платиновые электроды. При исследовании кинетики и механизма реакций, обратимости электродных процессов чаще пользуются уравнениями Гейровского — Ильковича или Кольтгофа—Лингейна, выведенными для обратимо протекающих процессов на ртутном капельном электроде. Как правило, на твердых электродах полярографическая волна точнее описывается первым уравнением. Однако при анализе вольт-амперной кривой по уравнению Гейровского—Ильковича очень часто получаются заниженные величины количества электронов, принимающих участие в электродной реакции.

Р. М. Новик [1] на примере восстановления ионов кадмия на фоне 1 М раствора КСl с разными системами электродов было показано, что при расчете количества электронов, принимающих участие в электродной реакции, в соответствии с теоретическими уравнениями необходимо, чтобы анод в момент резкого подъема на вольт-амперной кривой был неполяризуемым. В противном случае величины $\Delta E/\Delta \lg \frac{i}{i_d - i}$ завышены по сравнению с величиной RT/nF .

Подобное явление наблюдается не только для твердых электродов, но и для ртутного капельного электрода с поляризуемым анодом, где восстановление кадмия протекает обратимо.

Такого осложнения можно избежать, если брать неполяризующийся анод или в процессе съемки полярограмм измерять потенциал индикаторного электрода относительно какого-либо индифферентного электрода сравнения. Иными словами, при изучении механизма электродных реакций необходимо вносить поправку на поляризацию анода.

В этой же работе [1] было установлено, что на платиновом электроде, независимо от его формы, полярографическая волна точнее описывается не уравнением Гейровского—Ильковича, а уравнением, предложенным Ю. К. Делимарским и А. В. Городыским [2].

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{i}{i_d - i}$$

Это уравнение учитывает влияние на кинетику электрохимической реакции замедленного разряда ионов.

В настоящей статье излагаются результаты дальнейших исследований возможности использования твердых электродов в аналитических

целях. Аппаратура и условия работы описаны ранее [1]. В качестве катода использовались платиновая проволока (диаметром 1 мм и длиной 3—4 мм) или платиновый диск (диаметром 1 мм), в качестве анода — платиновая пластинка площадью 400 мм², электродом сравнения служил насыщенный каломельный полуэлемент.

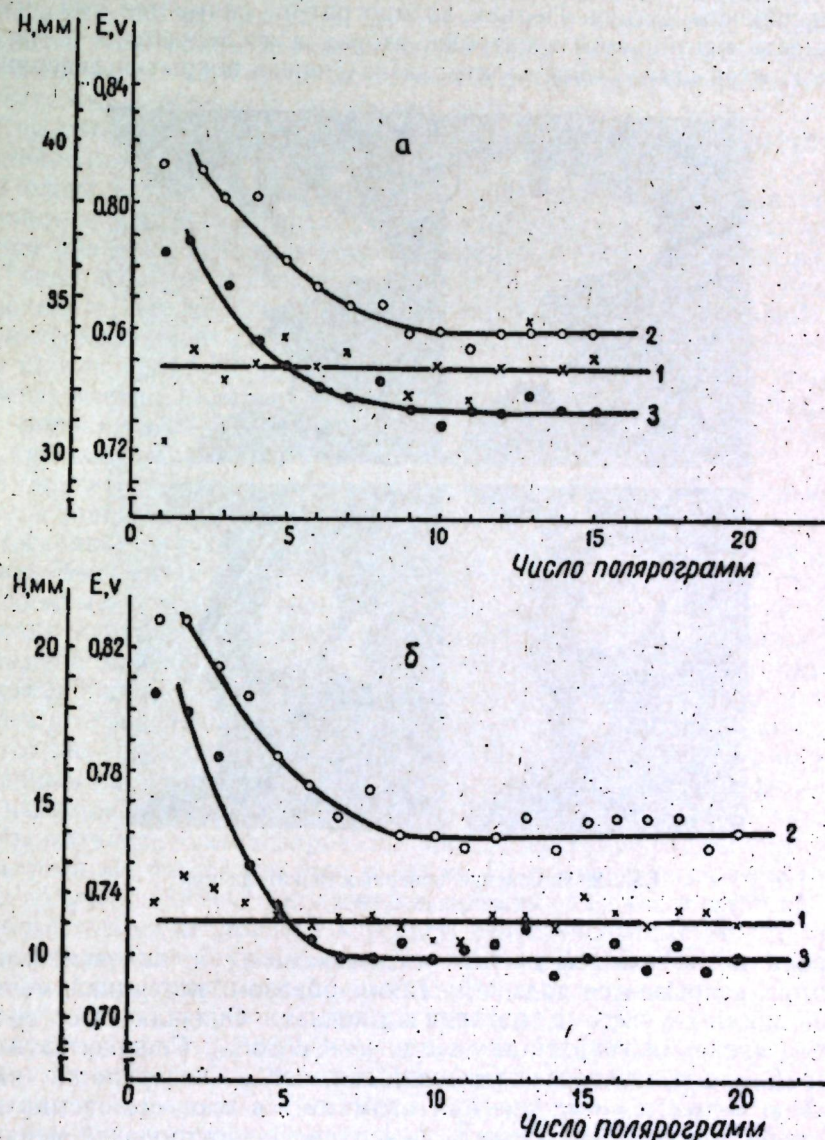


Рис. 1. Изменение высоты волны (1), потенциала полуволны (2) и потенциала восстановления (3) при повторных съемках:
а — система Pt диск — Pt пластинка; б — система Pt игла — Pt пластинка

Сначала было исследовано влияние многократных последовательных съемок полярограмм на высоту волны, потенциал восстановления и потенциал полуволны (рис. 1). Полярограммы снимались одна за другой без какой-либо внешней очистки электрода. Перед каждой съемкой электролит перемешивали током азота.

Из графиков видно, что потенциал восстановления (E_0) и потенциал полуволны ($E_{1/2}$) изменяются при повторных съемках. В результате

съемки 8—10 полярограмм величины E_n и $E_{1/2}$ меняются на 50 — 100 мв. На чистой поверхности катода (первые съемки), как правило, потенциалы завышены. Высота волны (H) принимает постоянные значения в пределах ошибок опыта после снятия 3—5 полярограмм.

Такое поведение твердых электродов связано с изменением состояния поверхности катода. Первая полярограмма снимается на чистой поверхности платинового электрода, вторая и последующие — на платине, покрытой продуктами электролиза. Степень покрытия поверхности

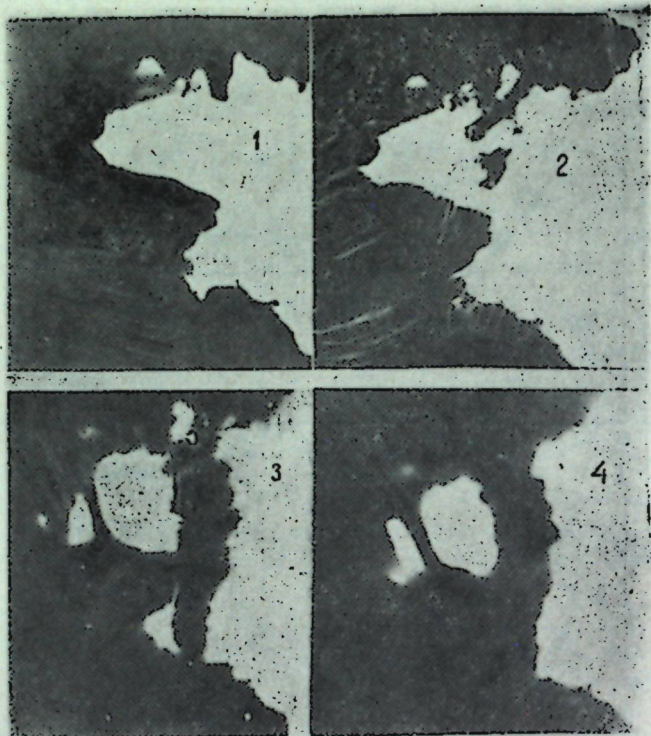


Рис. 2. Изменение поверхности катода при электролизе CuSO_4

электрода после каждой съемки увеличивается, и, наконец, платина полностью покрывается кадмием. Таким образом, потенциал меняется в зависимости от системы, которая возникает. Сначала это система Pt/CdCl_2 , после многократных съемок — Cd/CdCl_2 . Следовательно, величины E_n и $E_{1/2}$ становятся постоянными, когда поверхность катода полностью покрыта металлическим кадмием и в процессе съемки полярограмм ни природа, ни состояние поверхности электрода не меняются.

Как видно, за постоянные величины E_n и $E_{1/2}$ мы принимаем выделение кадмия не на чистой платине, а на платине, покрытой кадмием.

Колебания высоты волны, особенно при первых съемках, можно объяснить изменением площади поверхности электрода, соприкасающейся с раствором. С помощью электронного микроскопа было изучено изменение поверхности катода в результате отложения на ней металла при электролизе раствора CuSO_4 . В качестве катода была взята платиновая жезь и на ней сделано отверстие. На электронном микроскопе фиксировался определенный участок края отверстия. В течение 10 минут при потенциале выделения меди проводился электролиз раствора CuSO_4 , а затем отмечались изменения на данном участке электрода. На

рис. 2 показаны электрограммы поверхности катода до (1) и после электролиза (2, 3, 4). Из фотоснимков видно, что при электролизе выделение металла на поверхности катода происходит не равномерно, а преимущественно на выпуклых частях поверхности. При этом может произойти изоляция части поверхности электрода от электролита или образование новых выступов. Это приводит к изменению площади поверхности электрода. По-видимому, наиболее резкие изменения площади поверхности, соприкасающейся с электролитом, происходят в первый момент, что и вызывает колебания высот волн.

При работе с твердыми электродами приходится встречаться с неожиданными нарушениями процесса полярографирования.

В одних случаях подъем на вольт-амперной кривой получается при потенциале, близком к потенциалу выделения этого металла, но искажается область предельного тока и сдвигается потенциал разряда фона. Такое искажение полярографической волны связано с изменением поверхности катода. Очистка катода горячей или шлифовкой в случае дискового катода приводят к восстановлению его поверхности и получению обычных четких полярограмм (рис. 3). Иногда помимо очистки требуется снять несколько полярограмм определяемого иона, после чего катод начинает нормально работать.

В других случаях катодные волны сдвинуты в отрицательную область, а в некоторых случаях исчезают вообще (рис. 4).

Поскольку изучается восстановление кадмия, подобные нарушения должны быть связаны с изменением состояния поверхности катода. Многочисленные повторные съемки, различные способы очистки катода (очистка кипящей концентрированной азотной кислотой, прокаливание в пламени газовой горелки, соскабливание, шлифовка или различная их комбинация) не дали желаемых результатов: волна кадмия появлялась в отрицательной области при потенциале $-1,0$ в и ниже. Однако этот же платиновый катод дает обычные волны кадмия в паре с насыщенным каломельным электродом, т. е. причиной указанных нарушений является изменение состояния поверхности анода, а не катода.

Мы пытались «активизировать» анод, подвергнув очистке его поверхность теми же способами, что и катод. Положительных результатов не было получено. Замена анода новым, совершенно не использовавшимся в работе, также не привела к успеху. Многочисленные опыты привели нас к выводу, что «активизировать» анод можно слабым амальгамированием. После такого способа «очистки» анода та же пара электродов начинала давать волны кадмия при потенциале $-0,7$ в (рис. 4, б). Анод амальгамировался электролизом раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ либо опусканием его в сухую ртуть на 5—10 минут. После этого продолжительное время получаются устойчивые волны. Если опустить анод в ртуть на 3—5 секунд, устойчивыми получаются 2—3 полярограммы, а затем они начинают искажаться. Удаление слоя ртути с поверхности анода снова приводит к сдвигу волн кадмия в отрицательную область (рис. 4, в). Амальгамирование анода может протекать и самопроизвольно, если применять платиновые аноды с ртутными контактами. Обычно такому «естественному» амальгамированию не придают какого-либо значения.

Интересно было дать объективную характеристику электродов для случаев, когда волна кадмия появляется при потенциале $-0,7$ в или сдвигается в отрицательную область, и охарактеризовать роль очистки электродов. Такими критериями могут быть изменение потенциалов анода и катода в процессе наложения внешней разности потенциалов и величина начального потенциала электродов.

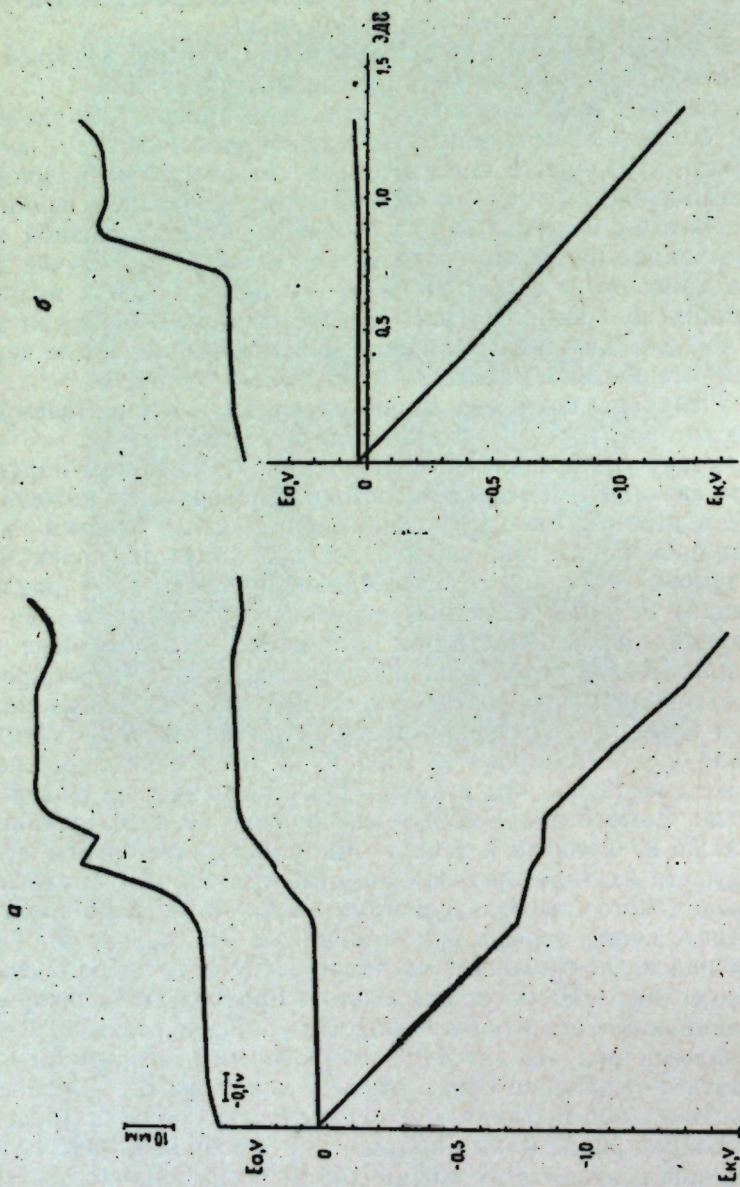


Рис. 3. Полярограммы кадмия:
 а — до очистки катода; б — после промывания концентрированной азотной кислотой и прокалывания

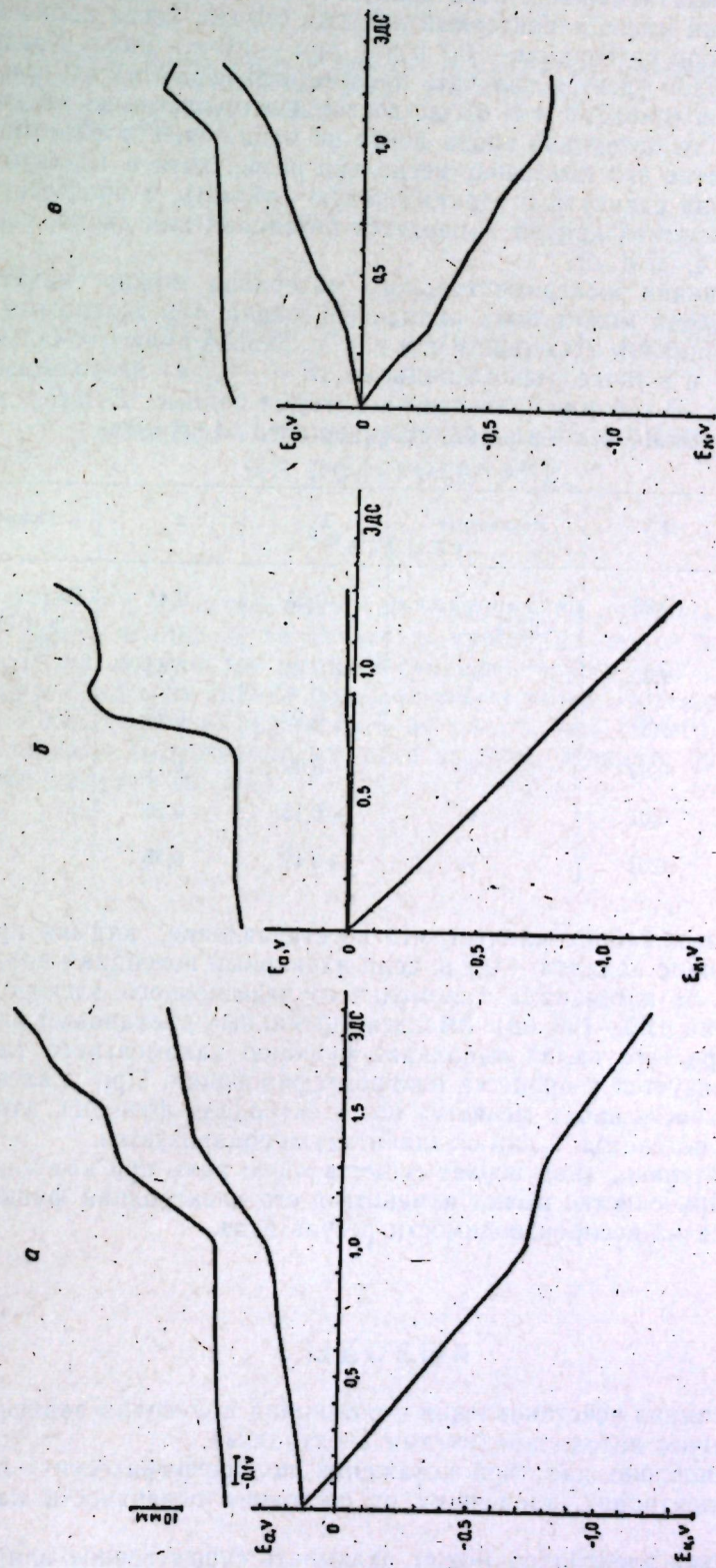


Рис. 4. Полярограммы кадмия:
 а — без очистки анода; б — после обработки анода электролизом; в — после прокалывания анода в пламени газовой горелки.

Ход кривых изменения потенциалов электродов в процессе полярографирования имеет характерный вид для случая, когда волна кадмия появляется при потенциале $-0,7$ в или при $-1,0$ в и ниже. Когда с парой электродов удается получить полярографические волны при потенциале $-0,7$ в (рис. 3, б и 4, б), до восходящего участка на вольтамперной кривой, то потенциал анода почти не меняется, а в области восходящего участка его изменение несколько резче, хотя и незначительно.

Если волна сдвинута в отрицательную область, в процессе снятия полярографической кривой изменяется потенциал как анода, так и катода (рис. 4, а и в).

На основании экспериментального материала можно сказать, что пара электродов может быть охарактеризована определенными значениями потенциалов электродов при э. д. с. равной нулю (начальный потенциал E_0) и в точке резкого подъема ($E = -0,7$ в) на вольтамперной кривой (E_a). В таблице приведены некоторые данные, E_0 и E_a измерялись относительно каломельного насыщенного электрода.

E_0	E_a	Примечание	E_0	E_a	Примечание
+0,03	0,00	Волна при э.д.с. $-0,7$ в	+0,15	0,44	Волна сдвинута в отрицательную область
-0,05	0,00	»	+0,13	0,44	»
-0,02	0,00	»	+0,19	0,25	»
-0,03	0,00	»	+0,09	0,17	»
-0,00	0,01	»	+0,15	0,25	»
-0,00	0,01	»	+0,19	0,25	»

Из данных таблиц следует, что восстановление кадмия протекает при потенциале порядка $-0,7$ в, если начальный потенциал анода мало отличается от потенциала каломельного насыщенного электрода (не более чем на $\pm 50-100$ мв). Амальгамированный платиновый анод в растворе хлористого калия выполняет функцию каломельного электрода и не поляризуется в процессе полярографирования. При удалении ртути с поверхности анода меняется его электродная функция, изменяется начальный потенциал, а сам он значительно поляризуется.

Следовательно, анод играет существенную роль при катодной поляризации. При очистке может измениться его электродная функция, что сказывается на воспроизводимости результатов.

ВЫВОДЫ

1. Потенциал восстановления и потенциал полуволны зависят от степени покрытия катода продуктами электролиза.
2. Установлено два типа искажений полярографических волн на твердых электродах, зависящих от состояния поверхности катода и анода.
3. Очистка электродов может оказывать существенное влияние на воспроизводимость волн и полярографические характеристики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. М. Новик, В сб.: Теория и практика полярографического анализа. Кишинев, Издательство «Штиинца» АН МССР, 1962, стр. 36.
2. Ю. К. Делимарский и А. В. Городьский, Ж. физ. химии, 32, вып. 6, 1348—1353 (1958).

Ю. С. ЛЯЛИКОВ, Р. М. НОВИК, Л. Н. КИРИЯК

КОМПОРТАРЯ ЕЛЕКТРОЗИЛОР СОЛИЗЬ ЫН ПОЛАРОГРАФИЕ

Резумат

С'а стабилит, кэ потенциалул де редучере ши потенциалул жумэтэций де тряптэ депинд де кантитатя де субстанцэ депусэ пе супрафаца электродулуй, прекум ши де старя супрафетей анодулуй. Ын урма ку-рэцирий анодул ышь скимбэ функция електродикэ. Потенциалул де редучере ши потенциалул жумэтэций де тряптэ ышь скимбэ бруск валориле инициале. Резултателе дескрисе ау фост обцинуте при редучеря Cd + ын солуцие де КСl.

О. М. МУХАМЕДНАЗАРОВА

ВЛИЯНИЕ ВЯЗКОСТИ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА ДИФфуЗИОННЫЕ ТОКИ НЕКОТОРЫХ ИОНОВ В АНОДНОЙ ОБЛАСТИ НА ВРАЩАЮЩЕМСЯ МИКРОДИСКОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Полярнографическому изучению веществ на твердом электроде в анодной области уделяется большое внимание. Известно, что ртутный капельный электрод для полярнографии в анодной части мало применим. В настоящей статье излагаются результаты изучения диффузионных токов некоторых ионов в анодной области в зависимости от условий полярнографирования.

Для ртутного капельного электрода рядом авторов [1—3] установлена линейная зависимость между диффузионным током и $\sqrt{\frac{1}{\eta}}$. Такая зависимость диффузионного тока от вязкости раствора на вращающемся твердом электроде не наблюдалась.

С. В. Горбачевым и А. И. Дуниным [4] изучена кинетика электрохимической реакции ферри-ферроцианидов в водно-глицериновых растворах на цилиндрическом электроде. Авторами показано наличие определенной связи между величиной предельного тока и вязкостью растворов, влияющей на скорость диффузии переносчиков тока, конвекцию и осложняемую сдвигом равновесия в окислительно-восстановительной системе.

Уравнение, определяющее предельный ток для дискового электрода, предложено Левичем [5]. Согласно этому уравнению диффузионный ток пропорционален $v^{1/6}$ или $i_{\text{диф}} \times v^{5/6} = \text{const}$.

Определение влияния температуры на скорость процесса [6, 7] практически сводится к получению кривых зависимости силы тока от температуры и к выражению тех же зависимостей в координатах $\lg i_s - \frac{1}{T}$.

О. Б. Хачатуряном [8] было показано наличие концентрационной поляризации в водных растворах ферри-ферроцианидов при температурах от 20 до 80°. В. А. Мильчев и С. В. Горбачев [9] подтвердили указанный механизм поляризации в растворах ферри-ферроцианидов для интервала температур 20—160°.

Экспериментальная часть

Зависимость величины диффузионного тока от кинематической вязкости раствора изучалась на вращающемся твердом микродисковом аноде, на примере анодного окисления NO_2^- , Fe^{2+} , Mn^{2+} и Pb^{2+} . Вязкость растворов меняли добавкой желатина, сахарозы и глицерина. Удельный вес раствора (d) определяли пикнометрически, вязкость — при помощи вискозиметра Хепплера. Полярнографирование проводилось при комнатной температуре. Вращающаяся часть установки и гальванометр описаны ранее [10].

Значение соответствующей величины кинематической вязкости (ν) вычислялось из соотношения:

$$\nu = \frac{\eta}{d},$$

где η — вязкость раствора.

В качестве фона были использованы: 1 н. KNO_3 для Mn^{2+} и NO_2^- ; 0,01—0,1 н. NaOH для Pb^{2+} ; 0,01 н. KCl в присутствии винной кислоты для Fe^{2+} .

Данные для ионов NO_2^- в присутствии глицерина приведены в табл. 1 и на рис. 1.

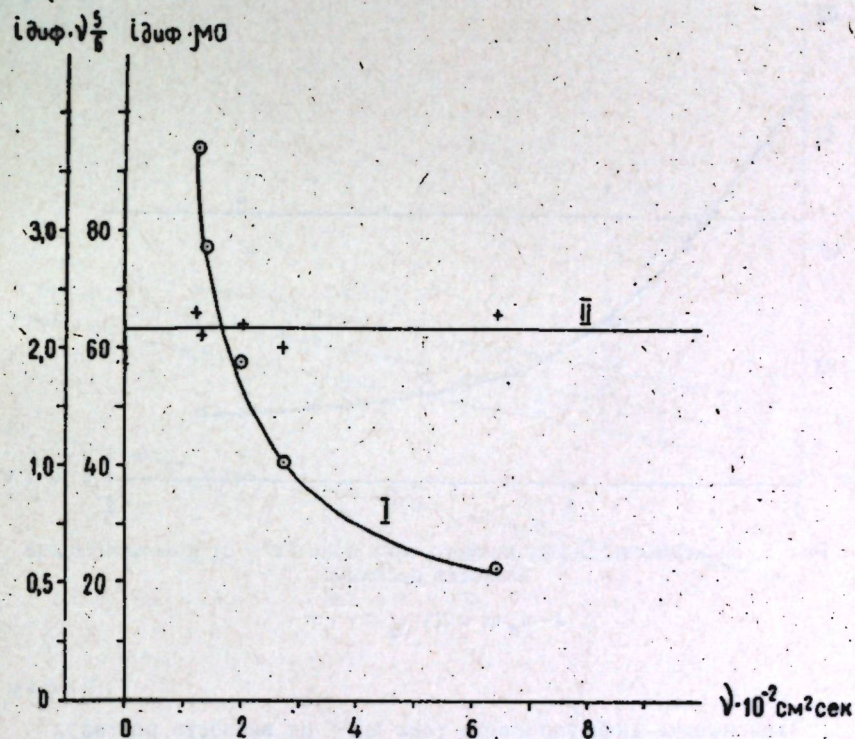


Рис. 1. Зависимость диффузионного тока ионов NO_2^- от кинематической вязкости раствора:

$$I - i_d \text{ от } \nu; II - i_d \times \nu^{5/6} \text{ от } \nu$$

Таблица 1

Зависимость диффузионного тока ионов NO_2^- от кинематической вязкости раствора в присутствии глицерина

Состав растворов и объемы, мл			Удельный вес, г/см ³	ν , см ² /сек	$i_{\text{диф}}$, μA	$i_{\text{диф}} \times \nu^{5/6}$
0,01 М NaNO_2	фон 1 н. KNO_3	глицерин дистиллированный				
8	41	1	1,060	0,011637	94,68	2,33
8	39	3	1,071	0,013526	76,74	2,14
8	36	6	1,097	0,019247	58,16	2,20
8	30	12	1,115	0,027090	40,60	2,01
8	24	18	1,154	0,064039	23,00	2,32

Среднее ... 2,2

Как видно из табл. 1 и рис. 1, постоянство выражения $i_{\text{диф}} \times \nu^{3/2}$ соблюдается в пределах ошибок опыта.

Такое постоянство получилось для Fe^{2+} в присутствии глицерина (рис. 2) и для Mn^{2+} в присутствии желатина (табл. 2).

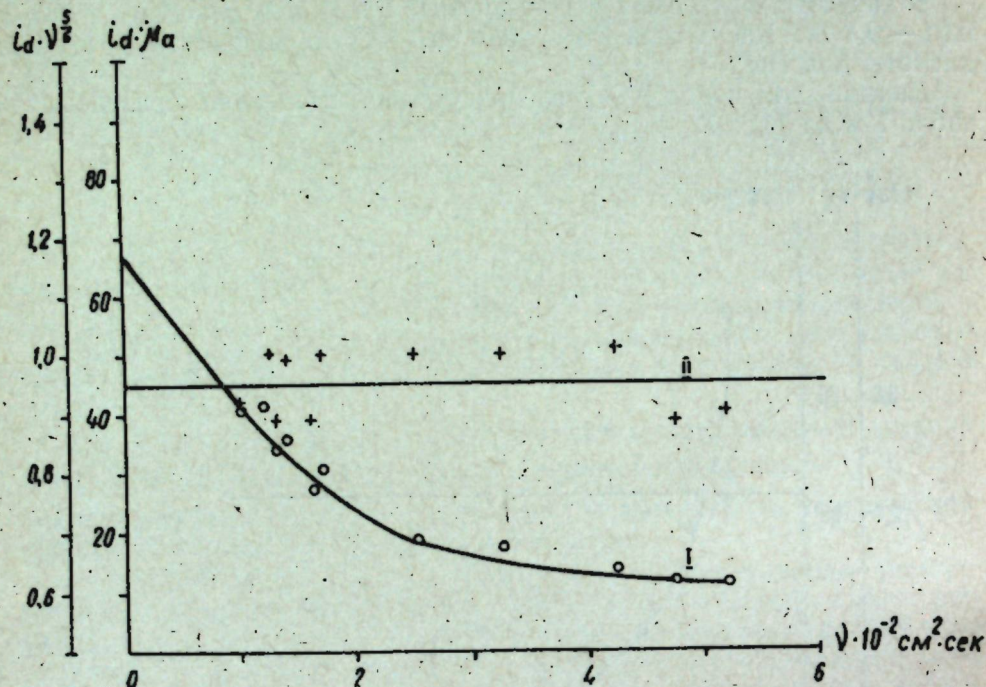


Рис. 2. Зависимость диффузионного тока иона Fe^{2+} от кинематической вязкости раствора:

$$I - i_d \text{ от } \nu; II - i_d \times \nu^{3/2} \text{ от } \nu$$

Таблица 2

Зависимость диффузионного тока Mn^{2+} от вязкости раствора в присутствии желатина

Состав растворов и объемы, мл			Удельный вес, г/см ³	ν , см ² ·сек	$i_{\text{диф}}$, мА	$i_{\text{диф}} \times \nu$
0,01 М MnSO_4	фон I н. KNO_3	желатин, насыщенный раствор				
2	47,5	0,5	1,055	0,010881	19,26	0,209
2	47	1	1,056	0,01106	19,26	0,213
2	46	2	1,057	0,011228	17,33	0,195
2	42	6	1,055	0,01514	13,19	0,200
2	39	9	1,055	0,018203	10,17	0,185
2	30	18	1,055	0,025994	8,03	0,206
2	24	24	1,054	0,03041	6,42	0,195

Среднее . . . 0,204

Однако надо отметить, что для Mn^{2+} и Pb^{2+} в присутствии глицерина и сахарозы постоянство $i_{\text{диф}} \times \nu^{3/2}$ нами не получено.

В присутствии небольшой концентрации глицерина и сахарозы диффузионный ток Mn^{2+} и Pb^{2+} сильно падает. Это объясняется реакцией комплексообразования Mn^{2+} и Pb^{2+} с глицерином и сахарозой.

Я. П. Турьяном и Л. А. Высоким [1] указано, что очень разбавленный индифферентный электролит позволяет понизить изменение межионного взаимодействия при изменении концентрации неводного растворителя. Однако на очень разбавленном фоне (0,1—0,01N KNO_3) диффузионный ток Mn^{2+} в присутствии нескольких капель глицерина сильно падал.

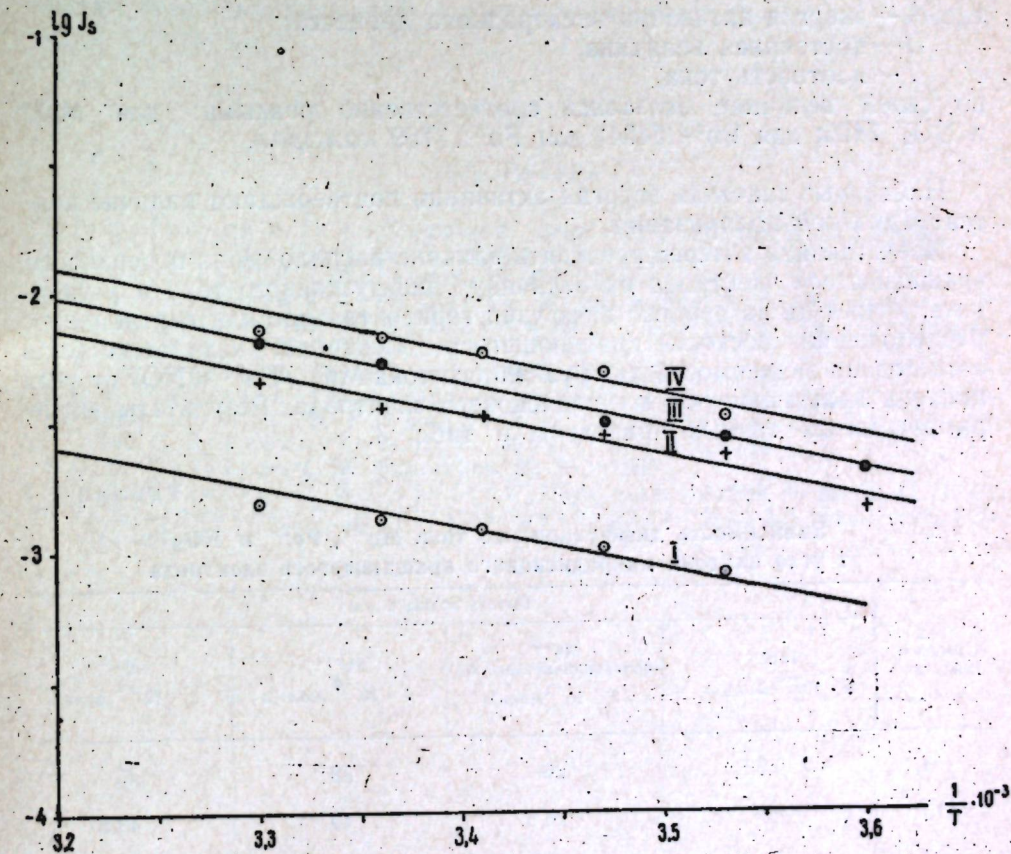


Рис. 3. Зависимость логарифма плотности тока от $\frac{1}{T}$:

I — для Mn^{2+} ; II — для NO_2^- ; III — для Fe^{2+} ; IV — для Pb^{2+}

Изучение влияния температуры на силу диффузионного тока дает возможность разграничить электродные процессы в зависимости от типа поляризации.

В наших опытах диффузионный ток Mn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} и NO_2^- с повышением температуры возрастал.

Форма волны Mn^{2+} , Pb^{2+} и NO_2^- не зависит от температуры в этих пределах (от 5 до 30°), хорошо выраженная волна Fe^{2+} получается при температурах 20—30°.

Температурный коэффициент диффузионного тока окисления для интервала температур от 5 до 30° составляет: для Mn^{2+} 3,81%, для NO_2^- 5,58%, для Pb^{2+} 3,45% и для Fe^{2+} 4,67% на 1°.

На рис. 3 показаны экспериментальные зависимости логарифма плотности тока ($\lg I_s$) от величины $\frac{1}{T}$. Как видно из рис. 3, линейная зависимость между $\lg I_s - \frac{1}{T}$ соблюдается хорошо.

Энергии активации процессов окисления Mn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} и NO_2^- вычислены по формуле Аррениуса [6]

$$\lg I = B - \frac{A}{2,3 RT},$$

где A — энергия активации электродного процесса,

B — постоянная величина,

I — плотность тока,

по своей величине оказались соответственно равными: для Mn^{2+} и NO_2^- 7426; для Pb^{2+} 5484; для Fe^{2+} 7769 кал/град.

Найденные значения энергии активации подтверждают наличие концентрационной поляризации.

Представляло интерес проверить влияние расположения поверхности вращающегося электрода на величину диффузионного тока и установить, влияет ли на процесс диффузии, горизонтальное или вертикальное расположение плоскости вращающегося электрода. Для этого была исследована зависимость диффузионного тока Mn^{2+} , Pb^{2+} и NO_2^- от угла наклона вращающегося микродискового электрода. Результаты экспериментальных данных приведены в табл. 3.

Таблица 3

Зависимость диффузионного тока Mn^{2+} , Pb^{2+} и NO_2^- от угла наклона микродискового вращающегося электрода

Угол наклона в градусах	Высота волны в мм			
	Mn^{2+} $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л	Mn^{2+} (неподвижный электрод) $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л	Pb^{2+} $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л	NO_2^- $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л
0	52,5	26	38	45
15	53	26,5	40	43,5
30	53,5	27	37,5	44,5
45	52,5	28	38	44
60	54	28	37,5	45
75	55	26	38	45
	$S = \frac{1}{100}$	$S = \frac{1}{20}$	$S = \frac{1}{200}$	$S = \frac{1}{200}$

Как видно из таблицы, высота волны в пределах ошибок опыта не зависит от угла наклона электрода. Это косвенно подтверждает, что конвекционные токи на вращающемся микродисковом электроде играют незначительную роль в доставке окисляющихся ионов в поверхность электрода.

ВЫВОДЫ

1. Диффузионные токи ионов NO_2^- , Fe^{2+} и Mn^{2+} зависят от вязкости раствора. Для анодных токов на микродисковом электроде соблюдается уравнение Левича.

2. Диффузионные токи для ионов NO_2^- , Mn^{2+} и Pb^{2+} зависят от температуры. Найденные значения энергии активации подтверждают наличие концентрационной поляризации.

3. Конвекционные токи на вращающемся микродисковом электроде играют незначительную роль в доставке окисляющихся ионов к поверхности электрода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Турьян и П. А. Высокий, Докл. АН СССР, 103, 6, 1053 (1955).
2. A. Vlček, Chem. listy, 44, 77 (1950).
3. I. Vavrusch, Coll. Czech. Comm., 12, 429 (1947).
4. С. В. Горбачев и А. И. Дуин, Ж. физ. химии, 35, 5, 1019 (1961).
5. М. Б. Бардин, Ю. С. Ляликов и В. С. Темянко, Уч. зап. Кишинев. гос. ун-та, VI, 99 (1960).
6. С. В. Горбачев, Ж. физ. химии, 24, 7, 883 (1950).
7. С. В. Горбачев, Труды совещания по электрохимии, М., Изд-во АН СССР, 1953, стр. 243; С. В. Горбачев и Е. Г. Старостенко, там же, стр. 249; С. В. Горбачев и Н. П. Жук, там же, стр. 349.
8. О. Б. Хачатурян, Ж. физ. химии, 32, 952 (1958).
9. В. А. Мильчев, С. В. Горбачев, Науч. докл. Высшей школы, I, 17 (1957).
10. Ю. С. Ляликов, О. М. Мухамедназарова. Изв. АН Туркменской ССР (в печати).

О. М. МУХАМЕДНАЗАРОВА

ИНФЛУЕНЦА ВИСКОЗИТАЦИИ ШИ ТЕМПЕРАТУРИИ АСУПРА КУРЕНЦИЛОР ДЕ ДИФУЗИЕ КЭПЭТАЦЬ ЛА ОКСИДАРЯ УНОР ИОНЬ ПЕ ЕЛЕКТРОДУЛ РОТАТИВ ДЕ ПЛАТИНЭ

Резумат

С'а студият инфлуенца вискозитэций солуцией асупра куренцилор де дифузии а ионилор NO_2^- , Fe^{2+} , Mn^{2+} .

С'а стабилит, кэ ла оксидаря ионилор менционаць пе электродул ротатив де платинэ куренций де дифузии се супун екуацией луй Левич.

С'а студият де асеменя инфлуенца температурий. Валориле гэсите пентру енергия де активацие конфирмэ посибилитатя поларизэрий де концентрацие.

С'а стабилит, кэ ын казул электродулуй ротатив де платинэ конвекция ну жоакэ ун рол импортант.

И. И. ВАТАМАН, В. М. РОПОТ

КРИВЫЕ СИЛА ТОКА — ВРЕМЯ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНОАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Изучению полярографического метода с использованием $(i-t)$ -кривых посвящен целый ряд работ [1—14]. В продолжение ранее начатых экспериментов [12] нами были поставлены дополнительные опыты по выяснению возможности использования $(i-t)$ -зависимостей для аналитического определения поверхностноактивных веществ (ПАВ). Результаты этих опытов приводятся в данной статье.

Нами были исследованы $(i-t)$ -кривые восстановления катионов Cd^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} на капельном ртутном электроде в присутствии и отсутствии ПАВ. $(i-t)$ -Кривые снимались на осциллографическом полярографе ЦЛА модель 0,2 и на шлейфовом осциллографе Н-700 с усилителем постоянного тока на полупроводниках, собранным в контрольно-измерительной лаборатории АН МССР по ранее описанной схеме [12]. Характеристика капилляра $3,84 \text{ мм}^3 \cdot \text{сек}^{-1/2}$.

Изучались зависимости формы $(i-t)$ -кривой указанных катионов от природы и концентрации полярографического фона, от наложенного потенциала, периода капания ртутного электрода, а также от действия ПАВ: камфары, метилрота, желатина, этилового и изоамилового спиртов, пектина.

В качестве индифферентного электролита были взяты растворы KCl , KNO_3 , KCNS , CH_3COONa , Na_2SO_4 и $\text{NH}_4\text{OH} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Из перечисленных выше фонов наибольшие высоты волн получены в растворах KNO_3 , $\text{NH}_4\text{OH} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и Na_2SO_4 , более сниженные волны записаны на фонах KCl и KCNS .

Это явление объясняется образованием неустойчивых комплексов ионами металлов с анионами фона или специфической адсорбцией [13]. Присутствие ионов Cl^- , CNS^- ослабляет также влияние ПАВ на электродный процесс. Например, $2,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ раствор камфары снижает высоту и меняет ход волны Cd^{2+} на фоне 0,2 н. $\text{NH}_4\text{OH} + 0,1 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Уже первые порции ПАВ, введенные в полярографируемый раствор Cd^{2+} на фоне 0,2 н. $\text{NH}_4\text{OH} + 0,1$ н. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, очень сильно влияют на высоту волны и угол наклона $(i-t)$ -кривой. Это говорит о том, что присутствие ПАВ в растворе делает процесс восстановления более необратимым. Та же концентрация камфары почти не оказывает влияния на предельный диффузионный ток и форму волны Cd^{2+} на фоне 0,1 н. растворов KCl и KCNS (рис. 1 и табл. 1).

Для изучения влияния концентрации фона на характер максимума меди были сняты $(i-t)$ -кривые в растворе KNO_3 в пределах концентраций фона от 0,01 н. до 2 н. при потенциале появления наибольшего максимума (рис. 2).

Как видно из рис. 2, с ростом концентрации фона максимум $(i-t)$ -кривой снижается и в 1 н. растворе KNO_3 полностью исчезает. С ростом

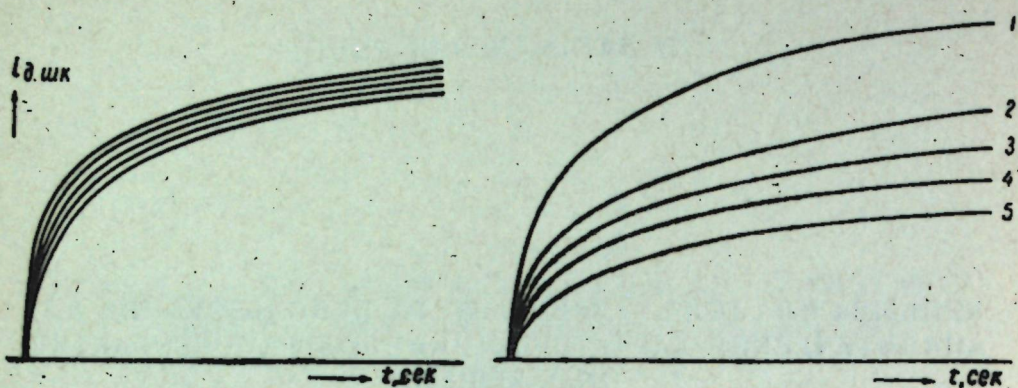


Рис. 1. $(i-t)$ -Кривые Cd^{2+} , снятые соответственно:
 I — на фоне 0,1 н. KCl; II — на фоне 0,1 н. $(NH_4)_2SO_4$ + 0,2 н. NH_4OH
 при следующих концентрациях камфары:
 1 — 0; 2 — $2,6 \times 10^{-4}$; 3 — $5,2 \times 10^{-4}$; 4 — $7,8 \times 10^{-4}$; 5 — $1,0 \times 10^{-3}$ (м/л)

Таблица 1

Влияние камфары на высоту волны и обратимость процесса электровосстановления Cd^{2+} в зависимости от природы фона

С камфары, м/л	0,1 н. KCl		0,2-н. NH_4OH +0,1 н. $(NH_4)_2SO_4$	
	$H_{волны}, м.м$	$tg\theta$	$H_{волны}, м.м$	$tg\theta$
0	70	3,20	71	9,00
$2,6 \times 10^{-4}$	67	1,72	55	1,92
$5,2 \times 10^{-4}$	66	1,62	46	1,64
$7,8 \times 10^{-4}$	65	1,66	39	1,50
$1,0 \times 10^{-3}$	64	1,73	32	1,00

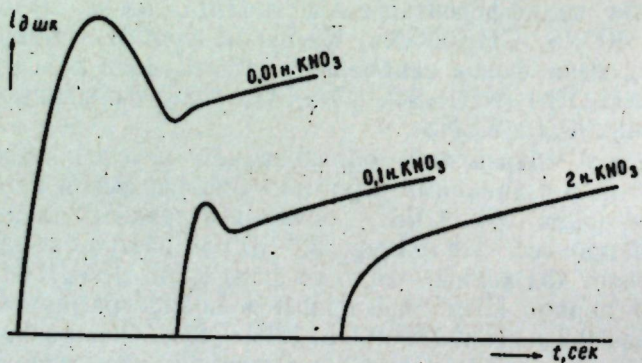


Рис. 2. $(i-t)$ -Кривые Cu^{2+} при разных концентрациях фона KNO_3

концентрации фона, т. е. по мере увеличения вязкости и электропроводности раствора, значительно снижается величина максимального тока изученных катионов, что согласуется с теоретическими соображениями о влиянии изменения концентрации фона на торможение движения поверхности ртутной капли.

Изучалось влияние наложенного потенциала на характер $(i-t)$ -кривых указанных катионов. Для меди брались потенциал начала вос-

становления, потенциал полуволны и потенциал предельного тока; для кадмия и цинка — потенциал полуволны, потенциал $2/3$ волны и потенциал предельного тока (рис. 3). Как видно из рис. 3, характер $(i-t)$ -кривых сильно зависит от наложенного потенциала.

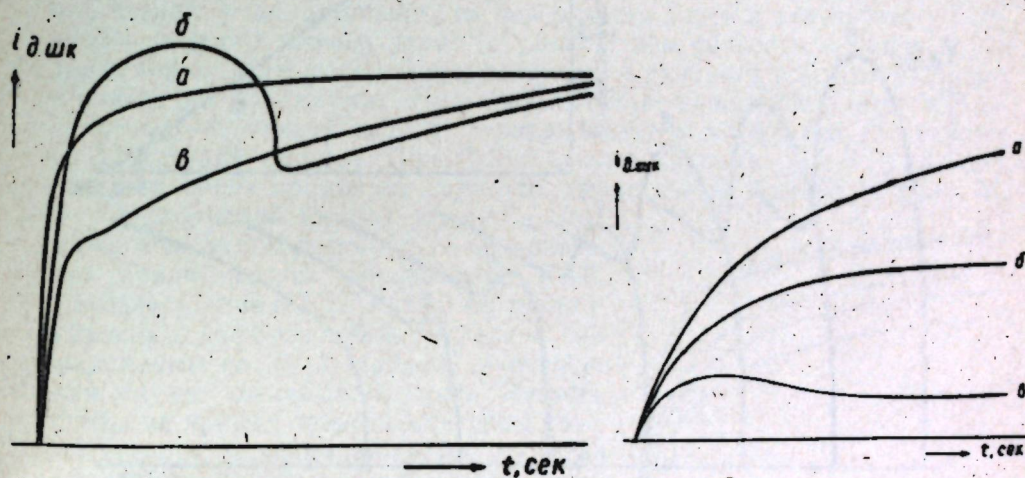


Рис. 3. $(i-t)$ -Кривые:
 I — Cu^{2+} на фоне 0,1 н. KNO_3 при потенциалах:
 а — 0,2 в; б — 0,4 в; в — 0,6 в;
 II — Zn^{2+} на фоне Na_2SO_4 :
 а — 0,4 в; б — 1,0 в; в — 1,8 в

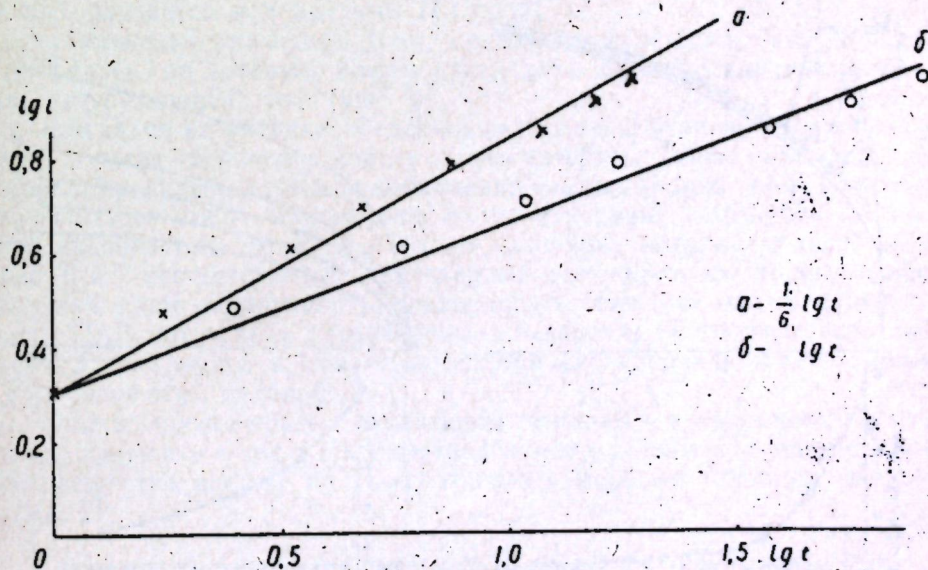


Рис. 4. Зависимость $lgi - lgt$ для раствора Cd^{2+} $1,3 \cdot 10^{-3}$ М на фоне 0,1 н. CH_3COONa

Построенные логарифмические зависимости $lgi - lgt$ показывают, что полученные нами кривые описываются уравнением Ильковича. На рис. 4 приведены зависимости $lgi - lgt$ для раствора Cd^{2+} на фоне 0,1 н. раствора CH_3COONa .

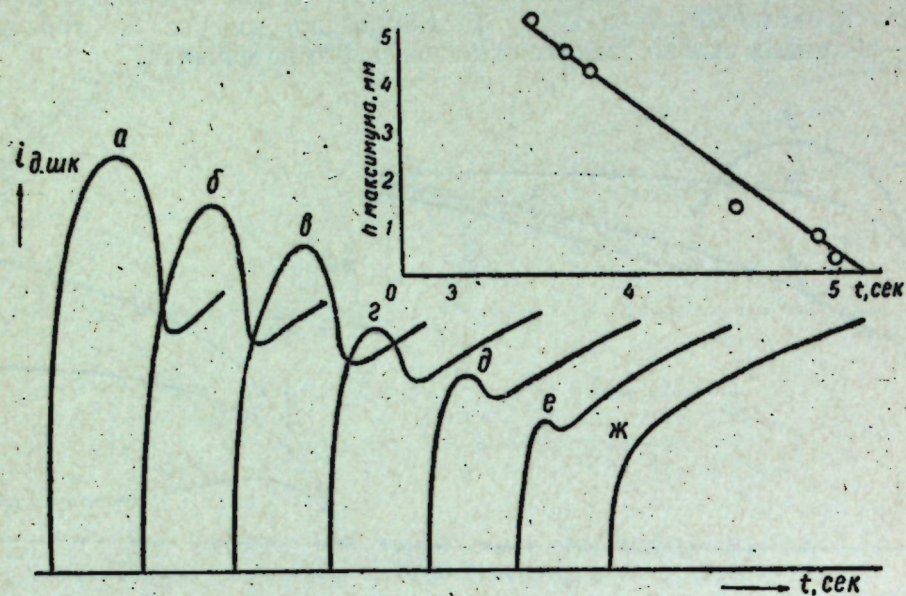


Рис. 5. $(i-t)$ -Кривые Cu^{2+} на фоне 0,1 н. KNO_3 в зависимости от периода капания капилляра: а — 3,54 сек.; ж — 5,92 сек.

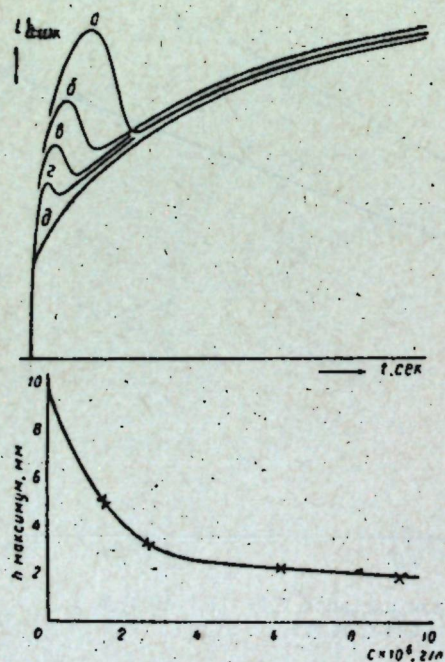


Рис. 6. Зависимость снижения высоты максимума $(i-t)$ -кривой Cu^{2+} от концентрации метилрота

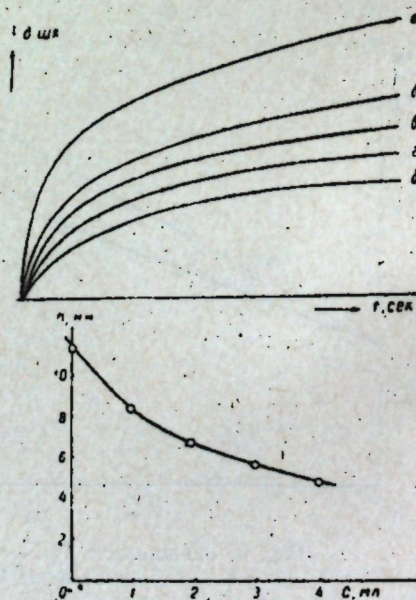


Рис. 7. Зависимость подавления высоты диффузионного тока от концентрации камфары

Были сняты $(i-t)$ -кривые при разных периодах капания капилляра. На рис. 5 приведены $(i-t)$ -кривые Cu^{2+} в зависимости от скорости капания ртутного электрода. С увеличением периода капания, т. е. с уменьшением скорости течения ртути в капилляре максимум $(i-t)$ -кривой исчезает. Это явление можно отнести за счет затухания движений второго рода, возникших на поверхности ртути в результате уменьшения скорости течения ртути (с увеличением скорости капания ртути движения второго рода поверхности капли усиливаются, что приводит к появлению максимума). Получена линейная зависимость высоты максимума $(i-t)$ -кривой меди от периода капания капилляра (t меняется от 3,54 до 5,00 секунд). При $t > 5,00$ секунд максимум на $(i-t)$ -кривой исчезает, волна принимает характер, аналогичный кривой ж (рис. 5).

Представляло интерес выяснить возможность использования $(i-t)$ -кривых для аналитического определения ПАВ. Изучалось влияние ПАВ как на установившийся диффузионный ток, так и на максимумы на $(i-t)$ -кривых. В последнем случае создавались такие условия, чтобы на кривых зависимости силы тока от времени максимальный ток достигал предельной высоты. Особенно чувствительными к ПАВ, как и следовало ожидать, оказались максимумы на $(i-t)$ -кривых. Уже при незначительных концентрациях метилрота ($1,6 \cdot 10^{-6}$ г/л) максимум на $(i-t)$ -кривой меди заостряется и подавляется (рис. 6). Аналогичная картина получается и с другими ПАВ [12]. Для сравнения приведены $(i-t)$ -кривые на фоне 0,2 н. $\text{NH}_4\text{OH} + 0,1$ н. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, по которым можно проследить характер влияния камфары на диффузионный ток (рис. 7).

Как видно из рисунка, предельная высота диффузионного тока снижается по мере увеличения концентрации камфары. Более интенсивно снижается предельный ток при добавлении первых порций ПАВ. Построены зависимости высот максимумов от концентрации метилрота и высот предельного тока от концентрации камфары, которые приведены на рис. 6 и 7 соответственно. Характерные адсорбционные кривые в обоих случаях дают возможность предполагать, что при малых концентрациях ПАВ могут быть произведены определения аналитического характера. В настоящее время нами ведутся исследования жирных кислот и их солей этим методом.

Опыты, проведенные с желатином, этиловым и изоамиловым спиртами, пектином в тех же полярографических условиях, показывают, что эти вещества влияют на $(i-t)$ -кривые в меньшей степени (рис. 8 и табл. 2).

Опыты, проведенные с желатином, этиловым и изоамиловым спиртами, пектином в тех же полярографических условиях, показывают, что эти вещества влияют на $(i-t)$ -кривые в меньшей степени (рис. 8 и табл. 2).

Таблица 2

Зависимость подавления высоты $(i-t)$ -кривой Cd^{2+} от природы ПАВ (концентрация ПАВ $2,6 \times 10^{-4}$ м/л)

ПАВ	$H_{\text{волны}}$	Подавление волны, %
—	72	—
Этиловый спирт	71	1,39
Пектин	70	2,77
Изоамиловый спирт	61	15,27
Желатин	56	22,22
Камфара	50	30,55

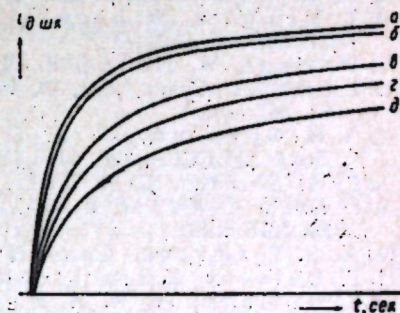


Рис. 8. Влияние различных ПАВ на $(i-t)$ -кривую Cd^{2+} :

а — волна Cd^{2+} ; б — пектин; в — изоамиловый спирт; г — желатин; д — камфара

Таким образом, влияние ПАВ на $(i-t)$ -кривые может служить одновременно характеристикой их поверхностной активности.
Выражаем благодарность Ю. С. Ляликову за ценные советы при выполнении данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. F. Steghart, Polarographic Discussion Panel. Chem. a. Ind., 44, 157 (1948)
2. J. K. Taylor, R. E. Smith, I. L. Cooter, J. Research, Nat. Bur. Standards, 42, 387 (1949).
3. H. A. McKenzie, J. Am. Chem. Soc., 70, 3147 (1948).
4. T. Kambara, M. Luzuki, I. Tachi, Bull. Chem. Soc., Japonia, 22, 219 (1950).
5. W. Hans, W. Henne, E. Maurer, Z. Elektrochem., 58, 836 (1954).
6. I. Smoler, Chem. Listy, 47, 1667 (1953); Collection, 19, 238 (1954); Chem. Zvesti, 81, 867 (1954).
7. А. Н. Фрумкин, О. Л. Петрий, Н. В. Николаева-Федорович, Докл. АН СССР, 136, 1158 (1961).
8. R. V. Schmidt, C. N. Reilley, J. Am. Chem. Soc., 80, 2087 (1958).
9. I. Kuta, I. Weber, I. Koutecky, Collection Czechoslow. Chem. Commun. 25, 2376 (1960).
10. А. Я. Гохштейн, Докл. АН СССР, 137, № 2 (1961).
11. P. Delahay, I. Trachtenberg, J. Am. Chem. Soc., 80, 2498 (1958).
12. Ю. С. Ляликов, И. И. Ватаман и В. М. Ропот, Изв. АН МССР, № 12 (90), 21 (1961).
13. В. Ф. Иванов и З. А. Иофа, Ж. физ. хим., 36, 1080 (1962).
14. А. Н. Фрумкин, В. С. Богацкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, М, 1962.

И. И. ВАТАМАН, В. М. РОПОТ

КУРБЕЛЕ $(i-t)$ ШИ ЫНТРЕБУИНАРЯ ЛОР ПЕНТРУ ИДЕНТИФИКАРЯ СУБСТАНЦЕЛОР СУПЕРФИЦИАЛ АКТИВЕ

Резумат

Ау фост черчетате курбеле $(i-t)$ а катионилор: Cd^{2+} , Cu^{2+} ши Zn^{2+} , фолосинд ын калитате де електролит де супорт урмэтоареле солуций: 0,1н. KCl, 0,1н. $NaNO_3$, 0,1н. KCNS, 0,1н. CH_3COONa ши 0,2н. NH_4OH + 0,1н. $(NH_4)_2SO_4$. С'а студият форма ши карактерул курбелор $(i-t)$ ын депенденца де концентрация електролитулуй де супорт, потенциалул супрапус. периоада де пикураре а электродулуй де меркур ши презенца субстанцелор суперфициал активе: желатинэ, камфорэ, алкоол изоамилик, пектинэ ши метилрот. Субстанцеле индикате май сус скимбэ форма ши ынэлцимя курбелор $(i-t)$ а катионилор черчетаць. Градул де акциуне а субстанцелор суперфициал активе асупра курбелор $(i-t)$ поате фи фолосит ла карактеризаря прочеселор электродиче ши паралел поате фи стабилит коефициентул активитэций де супрафаца а субстанцелор суперфициал активе.

Ю. С. ЛЯЛИКОВ, Е. Г. ЧИКРЫЗОВА, О. М. МУХАМЕДНАЗАРОВА

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАЛОВОГО МАРГАНЦА В ПОЧВАХ

Изучению микроэлементов в почвах в последние годы уделяется большое внимание. Известно, что как недостаток, так и избыточные количества усвояемых микроэлементов в почве вызывают заболевания и гибель живых организмов от болезней, связанных с резким нарушением обмена веществ.

Марганец относится к числу микроэлементов, биологическая роль которых хорошо изучена [1]. Марганцевые микроудобрения применяются в практике сельского хозяйства.

Разработка быстрых и чувствительных методов, позволяющих с большой точностью определять содержание микроэлементов в почвах, представляет несомненный интерес. Полярографический метод обладает в ряде случаев преимуществами перед другими методами и находит применение в анализе почв на содержание микроэлементов. Полярографическому определению марганца в почвах на ртутном капельном катоде мешает присутствие многих катионов с близкими марганцу потенциалами восстановления [2—3]. Е. М. Скобцом и Н. И. Белинской [3] предложен метод полярографического определения в почвах подвижного марганца на платиновом неподвижном аноде. Определять валовой марганец в почвах по описанной у этих авторов методике нельзя из-за присутствия в растворе больших количеств железа и алюминия, осадки гидроокисей которых обладают сильно выраженной адсорбционной способностью.

Цель настоящей работы — изложить результаты изучения возможности полярографического определения валового марганца в почвах (в фильтрате после отделения кремневой кислоты) на платиновом вращающемся микродисковом аноде без отделения сопутствующих марганцу элементов. Исследовались влияние рН среды, количества марганца в растворе и присутствие винной кислоты в качестве комплексообразователя на форму анодной волны и величину отношения диффузионного тока к концентрации марганца в растворе.

Экспериментальная часть

Содержание марганца определяли на визуальном самодельном полярографе с зеркальным гальванометром чувствительность $6,1 \cdot 10^{-10}$ а/мм/м, внутреннее сопротивление 530 ом, период колебания гальванометра 4,7 сек.

Полярографирование проводили в стаканчике объемом 50 мл при комнатной температуре. Микродисковый вращающийся анод (диаметр диска 1 мм) и платиновый катод площадью 98 мм² опускали в стаканчик с испытуемым раствором. Вращающаяся часть установки описана ранее [4]. Скорость вращения 800 об/мин. Полярограммы снимали через 30 секунд после наложения напряжения на ячейку. После каждой съем-

ки полярограмм анод очищали тонкой наждачной бумагой и промывали дистиллированной водой.

Фоном служил раствор смеси 1н. растворов NH_4Cl и NH_4OH . Для анализа использовали раствор после разложения навески почвы спеканием с углекислыми солями и выделения кремнекислоты.

Форма и высота волны марганца в выбранном фоне сильно зависит от рН раствора (рис. 1). В кислой среде до рН 6 волна плохо выражена, при рН 6—8 наблюдаются четкие хорошо воспроизводимые волны, а начиная с рН 8 высота волны уменьшается, потенциал окисления марганца сдвигается с увеличением рН в сторону менее положительных значений, и при рН 10 волна снова плохо выражена. Таким образом, рН раствора 7,5—8,0 — оптимальные для снятия анодных полярограмм марганца.

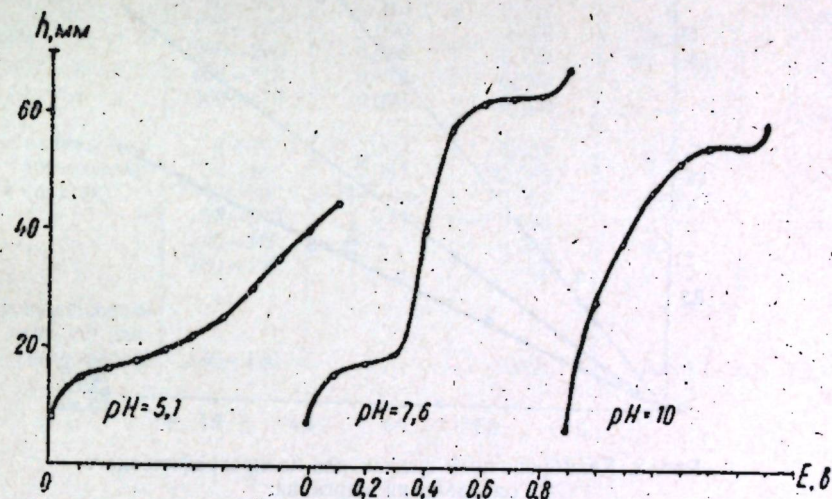


Рис. 1. Полярограммы марганца в анализируемом растворе при различных рН

Определения марганца проводили с помощью калибровочного графика. Для приготовления стандартного раствора в мерную колбу на 100 мл помещали 7 мл 0,1н. раствора KMnO_4 (из фиксанала) и доводили водой до метки. 1 мл такого раствора разбавляли в мерной колбе на 25 мл. Приготовленный таким образом стандартный раствор содержит 0,004 мг MnO в 1 мл.

Стандартного раствора отбирали соответственно 1, 2, 3, 4 и 5 мл, нагревали с серной кислотой, добавляли концентрированную соляную кислоту до обесцвечивания (MnO_4^- восстанавливался до Mn^{2+}) и продолжали нагревание на водяной бане до исчезновения запаха хлора, присутствие которого искажало полярографическую волну. Освобожденный от хлора стандартный раствор переносили в мерную колбу на 25 мл, прибавляли 1 н. раствор NH_4Cl (примерно 23—24 мл), 6—10 капель концентрированной NH_4OH (до рН 7,5—8,0) и доводили до метки 1 н. раствором NH_4Cl . После этого снимали полярограммы и строили калибровочный график (рис. 2).

Определения марганца в анализируемых растворах проводили с различными объемами раствора (10, 5 и 2,5 мл). Разбавляли каждый раствор в мерной колбе на 25 мл 1 н. растворами NH_4Cl и NH_4OH и дово-

дили рН до 7,5—8,0. Полярографировали при чувствительностях гальванометра $\frac{1}{30} - \frac{1}{50}$.

Результаты полярографических определений сравнивали с величинами, полученными фотоколориметрическим методом [5].

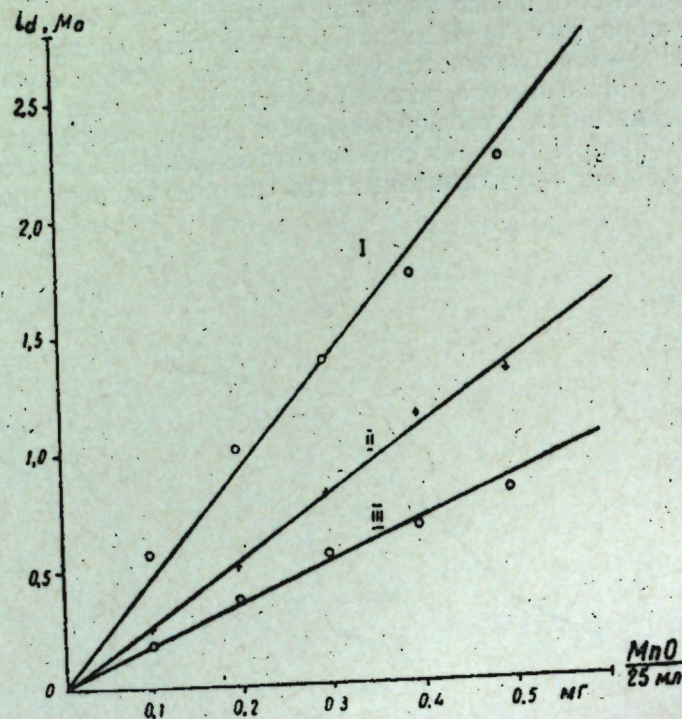


Рис. 2. Калибровочный график для полярографического определения марганца:

I — без винной кислоты; II — в присутствии 0,5 мл 0,5 М винной кислоты; III — в присутствии 1 мл 0,5 М винной кислоты

Фотоколориметрические определения проводили на фотоколориметре типа ФЭК-М. Использовали кювету с толщиной слоя 30 мм. Фотоколориметрировали, применяя зеленый светофильтр. В качестве стандартного раствора использовали тот же стандартный раствор, что и в полярографическом методе.

Полученные данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты сравнительного определения валового марганца в почвах

Название почвы	Глубина взятия образца, см	Содержание MnO, %			фотоколориметрический метод
		полярографический метод			
		10 мл	5 мл	2,5 мл	
Чернозем выщелоченный мощный глинистый (илистая фракция)	30—40	0,051	Не опр.	Не опр.	0,050
	290—300	0,056	»	»	0,050
Чернозем типичный мощный глинистый	290—300	0,120	»	»	0,090

Продолжение

Название почвы	Глубина взятия образца, см	Содержание MnO, %			фотоколориметрический метод
		полярографический метод			
		10 мл	5 мл	2,5 мл	
Чернозем суглинистый карбонатный	30—40	0,073	Не опр.	Не опр.	0,077
	50—60	0,057	»	»	0,050
	290—300	0,059	»	»	0,054
	460—470	0,051	»	»	0,058
Чернозем выщелоченный тяжелосуглинистый	0—10	0,090	0,119	»	0,122
	30—40	0,093	0,120	»	0,120
	60—70	0,080	0,110	»	0,114
	80—90	0,082	0,112	»	0,120
	170—180	0,090	0,120	0,120	0,113
	280—290	0,095	0,120	Не опр.	0,124
	400—410	0,073	0,099	»	0,092
	460—470	0,090	0,100	»	0,102
Чернозем выщелоченный тяжелосуглинистый (пашня)	0—10	0,080	0,107	0,109	0,110
	30—40	0,060	0,080	0,092	0,085
	40—50	Не опр.	0,062	0,072	0,071
	90—100	»	0,090	0,112	0,112
	140—150	»	0,093	0,110	0,110
	180—190	»	0,085	0,102	0,100
Чернозем выщелоченный тяжелосуглинистый (лесополоса)	140—150	»	0,086	0,114	0,109

Таблица 2

Результаты сравнительного определения содержания валового марганца в почвах

Название почвы	Глубина взятия образца, см	Содержание MnO, %		Относительная ошибка, %
		полярографический метод	фотоколориметрический метод	
Чернозем выщелоченный тяжелосуглинистый	0—10	0,132	0,122	+8,19
	30—40	0,123	0,124	-0,81
	80—90	0,124	0,120	+3,30
	290—290	0,130	0,124	+4,83
	400—410	0,098	0,092	+6,52
	460—470	0,102	0,101	+0,99
			Среднее	±4,10
Чернозем выщелоченный тяжелосуглинистый (пашня)	0—10	0,115	0,110	+4,54
	40—50	0,067	0,071	-5,63
	90—100	0,114	0,112	+1,78
	140—150	0,112	0,110	+1,81
	180—190	0,104	0,100	±4,0
Чернозем выщелоченный тяжелосуглинистый (лесополоса)	140—150	0,115	0,109	+5,50
			Среднее	±3,87

В почвах с малым содержанием марганца полученные полярографическим методом данные удовлетворительно сходятся с данными фотоколориметрических определений. Для почв с более высоким содержанием марганца хорошая сходимость результатов полярографического и фотоколориметрического определений наблюдалась в разбавленных растворах. В растворах с большой концентрацией марганца результаты были заниженными. По-видимому, это следует объяснить адсорбцией марганца осадком гидроокисей железа и алюминия. В разбавленных растворах влияние адсорбции уменьшается.

В дальнейшем определения проводились в присутствии винной кислоты, растворяющей осадок гидроокисей железа и алюминия. Однако присутствие винной кислоты в растворе уменьшает диффузионный ток волны марганца (рис. 2, кривые 2 и 3). В полярографируемые, как стандартные, так и анализируемые, растворы следует добавлять определенный постоянный объем 0,5 М раствора винной кислоты, достаточный для растворения осадка.

По описанной выше методике с добавлением в полярографируемые растворы 1 мл 0,5 М винной кислоты проводили определение содержания валового марганца. Результаты определений приведены в табл. 2. Для анализов брали по 10 мл анализируемых растворов.

Проведенные по разработанной методике определения марганца методом добавок не дали хороших результатов.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние рН, концентрации марганца и винной кислоты в полярографируемом растворе в присутствии железа, алюминия и ряда других ионов на форму, воспроизводимость, величину диффузионного тока анодной волны марганца.

2. Предложен полярографический метод определения валового марганца в почвах на платиновом вращающемся аноде в аммонийно-аммиачном фоне (рН 7,5—8,0) в присутствии винной кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. В. Пейве, Биохимия почв. М., Сельхозгиз, 1961, стр. 316—322.
2. Т. А. Крюкова, С. И. Снякова, Т. В. Арефьева. Полярографический анализ, М., Госхимиздат, 1959, стр. 347.
3. Е. М. Скобец и Н. И. Белинская, Почвоведение, № 1 (1958).
4. Ю. С. Ляликов и О. М. Мухамедназарова, Известия АН Туркменской ССР (в печати).
5. Е. В. Аринушкина, Руководство по химическому анализу почв. М., Изд-во МГУ, 1961, стр. 200.

Ю. С. ЛЯЛИКОВ, Е. Г. ЧИКРИЗОВА, О. М. МУХАМЕДНАЗАРОВА

ИДЕНТИФИКАРЯ ПОЛАРОГРАФИКЭ А МАНГАНУЛУЙ ТОТАЛ ЫН СОЛУРЬ

Резумат

С'а студият инфлуенца рН-луй, концентрацией манганулуй ши ачидулуй тартрик, требуинчос пентру формаря комплекшилор асупра формей ши репродуктивилитэций курбей анодиче.

А фост студиятэ де асеменя инфлуенца факторилор менционаць асупра рапортулуй динтре курентул де дифузиэ ши концентрация манганулуй ынтро солуцие мономормалэ $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$.

Резултателе обцинуте ау дат посивилитате де а пропуне метода де идентификаре поларографикэ а манганулуй ын солурь ку ажуторул анодулуй ротатив де платинэ ын солуцие мономормалэ де $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$ (рН 7,5—8,0) ын презенца де ачид тартрик (0,05 молл).

Пентру анализэ с'а фолосит солуция обцинутэ прин дизолваря уней кантитэць де сол калчинатэ ку карбонаць.

Ачидул силичик а фост ынлэтурат. Резултателе обцинуте ау фост компарате ку метода фотоколориметрикэ.

В. А. ХОМЕНКО, Е. Г. ЧИКРЫЗОВА

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ФЕНОЛОВ БРОМАТ-БРОМИДОМ

Окислительно-восстановительное потенциометрическое титрование органических соединений бромат-бромидом имеет преимущества по сравнению с другими методами определения органических веществ. Потенциометрическое титрование бромат-бромидом позволяет определять малые количества вещества с удовлетворительной точностью. Определению не мешает окраска раствора, продолжительность титрования очень невелика. Все это делает возможным использование этого метода в качестве экспрессного в процессе производства.

Такие органические соединения, как фенолы и полифенолы, находят применение в анилинокрасочной и фармацевтической промышленности, в производстве пластических масс, синтетических дубителей и т. п.

Ранее были описаны определения дубильных и красящих веществ в винах [1] и дубильных веществ в кожевенных экстрактах [2]. Разрабатывая метод, мы изучали титрование бромат-бромидом галловой кислоты и танина.

В предлагаемой статье излагаются результаты титрования бромат-бромидом фенола, резорцина, пирокатехина и гидрохинона.

Фенол и резорцин титровали потенциометрически броматом в присутствии бромида Каллан и Горобин [3]. Мы попытались определить меньшие концентрации этих веществ, проводя их определение в разработанных ранее условиях [4]. Исследовалось взаимодействие этих фенолов с бромат-бромидом.

Экспериментальная часть

Титрование проводилось классическим методом с использованием платинового проволочного (индикаторный) и насыщенного каломельного электродов. Титруемый раствор непрерывно перемешивался магнитной мешалкой. Бромат-бромид, содержащий в 1 л 0,5 н. раствора 69,580 г $KBrO_3$, добавляли из микробюретки с ценой деления 0,01 мл. Потенциалы замеряли через одну минуту с момента приливания раствора бромат-бромида. Раствор исследуемого вещества приготавливали следующим образом: к 0,5 мл 0,1 М водного раствора вещества (в случае гидрохинона — 0,05 М) доливали 10 мл H_2SO_4 (1:1) и объем доводился дистиллированной водой примерно до 40 мл. Влияние концентрации реагирующих веществ и кислотности среды на форму потенциометрических кривых и результаты определений изучались нами раньше [4].

Титрование фенола, резорцина, пирокатехина и гидрохинона показало воспроизводимые результаты. Наблюдается прямая пропорциональная зависимость между количеством титруемого вещества и расходом бромат-бромида. Кривые титрования имеют ясный скачок потенциала (рис. 1).

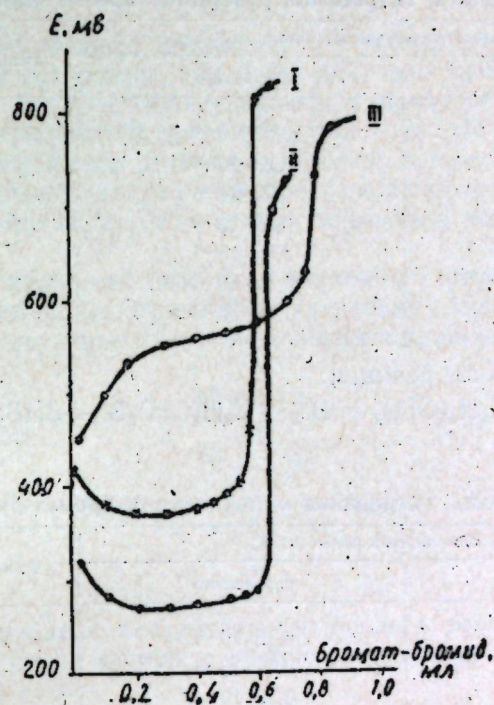


Рис. 1. Потенциометрические кривые титрования фенола (I), резорцина (II), пирокатехина (III) бромат-бромидом

В табл. 1—4 приведены результаты количественного определения фенола, резорцина, пирокатехина и гидрохинона.

Таблица
Результаты титрования фенола бромат-бромидом

Количество фенола, мол		Относительная ошибка, %
взято	определено	
0,10 · 10 ⁻⁴	0,10 · 10 ⁻⁴	0
0,10 · 10 ⁻⁴	0,09 · 10 ⁻⁴	-10,0
0,25 · 10 ⁻⁴	0,24 · 10 ⁻⁴	-4,0
0,25 · 10 ⁻⁴	0,24 · 10 ⁻⁴	-4,0
0,50 · 10 ⁻⁴	0,48 · 10 ⁻⁴	-4,0
0,50 · 10 ⁻⁴	0,49 · 10 ⁻⁴	-2,0
0,75 · 10 ⁻⁴	0,71 · 10 ⁻⁴	-5,3
0,75 · 10 ⁻⁴	0,71 · 10 ⁻⁴	-5,3
0,75 · 10 ⁻⁴	0,77 · 10 ⁻⁴	+2,7
0,75 · 10 ⁻⁴	0,73 · 10 ⁻⁴	-2,7

Расчет производился на основании следующих реакций:

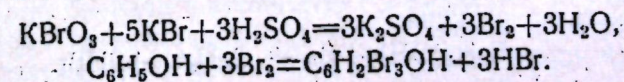


Таблица 2
Результаты титрования резорцина бромат-бромидом

Количество резорцина, моль		Относительная ошибка, %
взято	определено	
0,25 · 10 ⁻⁴	0,23 · 10 ⁻⁴	- 8,0
0,25 · 10 ⁻⁴	0,23 · 10 ⁻⁴	- 8,0
0,25 · 10 ⁻⁴	0,23 · 10 ⁻⁴	- 8,0
0,50 · 10 ⁻⁴	0,52 · 10 ⁻⁴	+ 4,0
0,50 · 10 ⁻⁴	0,52 · 10 ⁻⁴	+ 4,0
1,0 · 10 ⁻⁴	1,12 · 10 ⁻⁴	+12,0
1,0 · 10 ⁻⁴	1,00 · 10 ⁻⁴	0

Расчет сделан по реакции:

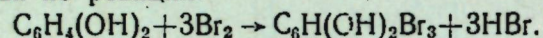


Таблица 3

Результаты титрования пирокатехина бромат-бромидом

Количество пирокатехина, моль		Относительная ошибка, %
взято	определено	
0,10 · 10 ⁻⁴	0,13 · 10 ⁻⁴	+30,0
0,10 · 10 ⁻⁴	0,11 · 10 ⁻⁴	+10,0
0,25 · 10 ⁻⁴	0,29 · 10 ⁻⁴	+16,0
0,25 · 10 ⁻⁴	0,23 · 10 ⁻⁴	- 8,0
0,25 · 10 ⁻⁴	0,23 · 10 ⁻⁴	- 8,0
0,50 · 10 ⁻⁴	0,48 · 10 ⁻⁴	- 4,0
0,50 · 10 ⁻⁴	0,47 · 10 ⁻⁴	- 6,0
1,0 · 10 ⁻⁴	0,90 · 10 ⁻⁴	-10,0
1,0 · 10 ⁻⁴	0,88 · 10 ⁻⁴	-12,0

Расчет вели по реакции:

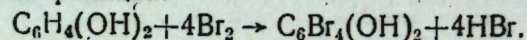
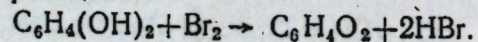


Таблица 4

Результаты титрования гидрохинона бромат-бромидом

Количество гидрохинона, моль		Относительная ошибка, %
взято	определено	
0,25 · 10 ⁻⁴	0,28 · 10 ⁻⁴	+12,0
0,25 · 10 ⁻⁴	0,28 · 10 ⁻⁴	+12,0
0,25 · 10 ⁻⁴	0,22 · 10 ⁻⁴	-12,0
0,50 · 10 ⁻⁴	0,50 · 10 ⁻⁴	0
0,50 · 10 ⁻⁴	0,50 · 10 ⁻⁴	0
0,50 · 10 ⁻⁴	0,50 · 10 ⁻⁴	0
0,75 · 10 ⁻⁴	0,78 · 10 ⁻⁴	+ 4,0
0,75 · 10 ⁻⁴	0,78 · 10 ⁻⁴	+ 4,0
0,75 · 10 ⁻⁴	0,72 · 10 ⁻⁴	- 4,0
1,0 · 10 ⁻⁴	0,97 · 10 ⁻⁴	- 3,0
1,0 · 10 ⁻⁴	1,06 · 10 ⁻⁴	+ 6,0
1,0 · 10 ⁻⁴	0,94 · 10 ⁻⁴	- 6,0

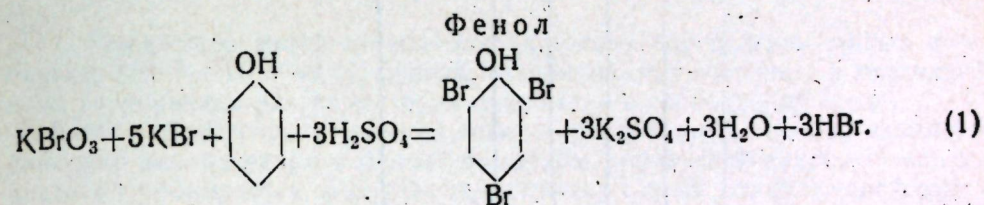
Расчет вели по реакции:



Обсуждение результатов

Судя по количественным соотношениям реагирующих веществ, титрование фенола и резорцина, как было показано выше, заключается в бромировании их бромом, образующимся в процессе взаимодействия $KBrO_3$ с KBr в сернокислой среде (реакции 1, 2). На потенциметрических кривых наблюдаются отчетливые скачки потенциала (рис. 1) при постоянных, определенных для каждого фенола объемах добавленного раствора бромат-бромидов. Результаты титрования хорошо воспроизводятся.

Реакции бромирования для всех изученных фенолов в описанных выше условиях потенциметрического титрования протекают количественно по соответствующим стехиометрическим уравнениям (1, 2, 3 и 4).



В табл. 5 приведены результаты титрования растворов фенола, эквимолекулярной смеси фенола с трибромфенолом и трибромфенола.

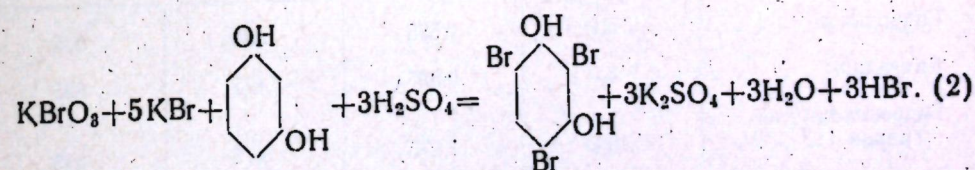
Таблица 5

Сравнение потенциалов систем: фенол, фенол+трибромфенол, трибромфенол

Вещество	Взято 0,5 М раствора	Добавлено 0,5 н. бромат-бромидов	Начальный потенциал φ_1	Конечный потенциал φ_2
	мл			
Фенол	0,50	0,56	345—400	820—835
Фенол-трибромфенол 1:1	0,50	0,55	415	800
Трибромфенол . . .	0,50	0,02	425	830

Начальный и конечный значения потенциалов практически не зависят от присутствия в системе трибромфенола. Скачок потенциала в конце титрования вызывается появлением в растворе свободного брома.

Резорцин



В случае титрования гидрохинона скачок потенциала наблюдается при добавлении бромата в количестве $1/3$ молекулы на молекулу гидрохинона. Кривые титрования имеют четкий скачок потенциала (рис. 2), результаты титрования хорошо воспроизводятся (табл. 4). Взаимодей-

ствие гидрохинона с бромат-бромидом протекает с окислением гидрохинона в хинон по реакции:

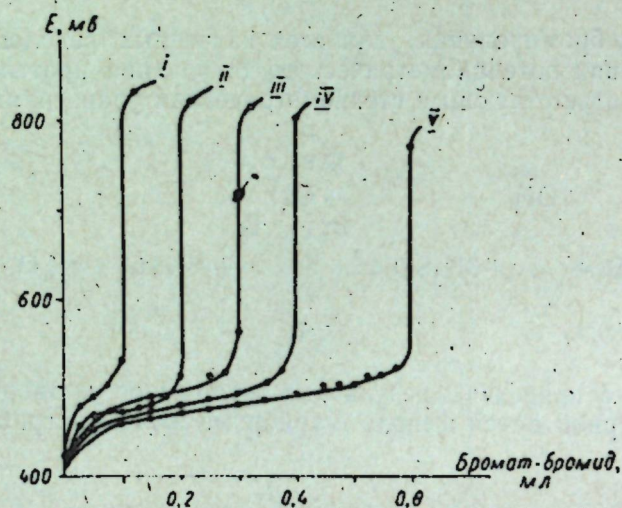
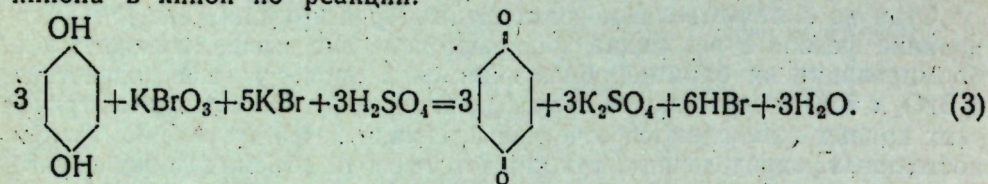


Рис. 2. Потенциметрические кривые титрования различных количеств гидрохинона бромат-бромидом:

I — $0,25 \cdot 10^{-4}$ М; II — $0,50 \cdot 10^{-4}$ М; III — $0,75 \cdot 10^{-4}$ М;
IV — $1,00 \cdot 10^{-4}$ М; V — $1,50 \cdot 10^{-4}$ М

В табл. 6 приведены результаты титрования гидрохинона, хингидрона (спиртовой раствор) и эквимолекулярной смеси гидрохинона с хингидроном.

Таблица 6

Результаты титрования гидрохинона, хингидрона и смеси гидрохинон+хингидрон

Вещество	Взято 0,025 М раствора	Добавлено 0,5 н. бромат-бромид	Начальный потенциал φ_1	Конечный потенциал φ_2
	мл			
Гидрохинон	5,0	0,525	380	830
Хингидрон	5,0	0,525	475	825
Гидрохинон+хингидрон 1:1	10,0	1,075	475	815

Кривые потенциметрического титрования хингидрона и смеси его с гидрохиноном имеют тот же характер, что и при титровании гидрохинона. Присутствие хинона почти не оказывает влияния на значения начального потенциала системы и скачка потенциала в конце титрова-

ния. Расход бромат-бромидов соответствует содержанию только гидрохинона в растворе. Все это говорит о возможности определения гидрохинона в его смесях с хиноном потенциметрическим титрованием бромат-бромидом.

Для пирокатехина в расчетах мы исходили из реакции бромирования молекулы четырьмя атомами брома. Однако, судя по литературным данным [5], взаимодействие бромат-бромидов с пирокатехином должно заключаться в окислении его в орто-хинон, причем возможно дальнейшее бромирование полученного продукта. По-видимому, реакция бромирования орто-хинона имеет место в нашем случае, но не протекает количественно. Этим можно объяснить большую ошибку определения (табл. 3).

ВЫВОДЫ

1. Предложен метод потенциметрического определения малых количеств (10^{-5} — 10^{-4} моля) фенола, резорцина, пирокатехина и гидрохинона титрованием раствором бромат-бромидов в сернокислой среде.
2. Из результатов титрования можно предположить, что при взаимодействии пирокатехина с бромат-бромидом образуется хинон, который частично бромится. В случае гидрохинона 1 моль его взаимодействует с одной молекулой брома.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Ляликов, В. А. Хоменко, Изв. АН МССР, № 12, 56—63 (1961).
2. В. А. Хоменко, Изв. АН МССР, № 10, 51—54 (1962).
3. T. Callan, S. Hogrobin, J. Soc. chem. Ind., 47, 329 (1928).
4. Ю. С. Ляликов, В. А. Хоменко, Изв. Молд. фил. АН СССР, № 12 (78), 21—26 (1960).
5. А. В. Архипова, И. Э. Дзбановская, А. Н. Кочерова, Г. А. Мелентьева, С. Ф. Митрягина, Д. З. Яскина. Практическое руководство по фармацевтической химии. М., Медгиз, 1959.

В. А. ХОМЕНКО, Е. Г. ЧИКРИЗОВА

ТИТРАЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИКЭ А ФЕНОЛИЛОР
КУ АЖУТОРУЛ БРОМАТ-БРОМУРЕИ

Резумат

С'а студият детерминая фенолулуй, резорциней, пирокатехиней ши а гидрокиноней ын медиу ачид прин титраре потенциометрикэ ку ажуторул солуцией де бромат-бромурэ.

С'а черчетат реакция динтре фенолий менционаць ши бромат-бромурэ. Ын унеле казурь реакция а фост черчетатэ ын презенцэ де феноль дериваць ай лор.

А. А. ПОДОЛЕНКО

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА НИТРОЗО-
И АЗОСОЕДИНЕНИИ

Перед химиками-аналитиками стоит задача разработать различные методы количественного анализа большого числа красителей, выпускаемых нашей промышленностью для нужд народного хозяйства. Основными методами анализа красителей являются спектрофотометрический и развивающийся хроматографический.

Тандон и Мехротра [1, 2] исследовали возможность количественного восстановления нитро-, нитрозо-, азокрасителей, веществ, содержащих хиноидную группу, глюкозы, сахарозы раствором двухвалентного хрома с помощью индикаторов методом обратного титрования.

Ма, Эрли [3] предлагали метод количественного микроопределения нитро- и нитрозогрупп титрованием очень разбавленными растворами (0,03н.) $TiCl_3$ с оттитровыванием избытка его солями трехвалентного железа.

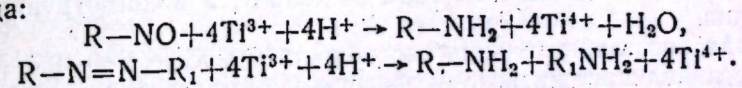
Юккер [4] проводил прямое титрование двухвалентным хромом соединений, содержащих азо-, нитро-, нитрозо- и хиноидные группы.

В данном сообщении сделана попытка определить нитрозо- и азосоединения путем прямого титрования восстановителями с потенциометрической индикацией конечной точки с целью использования его в качестве быстрого метода анализа.

Экспериментальная часть работы выполнена на отечественном потенциометре ЛП-5, индикатором служил платиновый электрод, электродом сравнения — каломельный.

В качестве рабочих применяли титрованные растворы солей двухвалентного хрома и трехвалентного титана. Концентрацию определяли в кислой среде (6н. HCl или H_2SO_4) без нагревания по перманганату, бихромату, хлорному железу и другим окислителям. Потенциал платинового электрода изменялся в точке эквивалентности до 500—700 мв и выше.

Установив концентрацию растворов $CrCl_2$ и $Ti_2(SO_4)_3$, провели количественное определение нитрозо- и азосоединений в тех же условиях среды, что и при установке их титра. В реакции участвуют четыре иона водорода:



Для изучения условий восстановления этих соединений в зависимости от среды исследовали характер кривых восстановления при различных концентрациях (0,5; 4 и 6 н. соляной, серной и фосфорной кислот). Наиболее высокие скачки потенциалов получили в 6 н. соляной и серной кислотах (рис. 1).

Восстановление при всех концентрациях фосфорной кислоты дало одинаковые скачки потенциалов. Единственным недостатком является

то, что при высоких концентрациях (выше 0,1 н. $Ti_2(SO_4)_3$) может выпасть белый осадок.

Найденные условия согласуются с данными Лингейна и Кеннеди [5], которые с помощью анодно-катодных волн системы Ti^{3+}/Ti^{4+} в этих концентрациях кислот показали области обратимого восстановления.

Хорошие кривые получаются и в бифталатном буферном растворе с рН 3—6. В азотной кислоте платиновый электрод инертен.

Для выбора лучшего восстановителя исследуемые вещества титровали различными растворами: хлористого олова, гипосульфита, нитрита калия, сернистокислого ванадия, сернистокислого титана и хлористого хрома примерно одинаковых концентраций ($\approx 0,1$ н.). Нитрозо- и азогруппы не восстанавливались в растворе нитрита калия. Восстановление в растворе хлорида олова происходило медленно, получены заниженные и в некоторых случаях невозпроизводимые результаты.

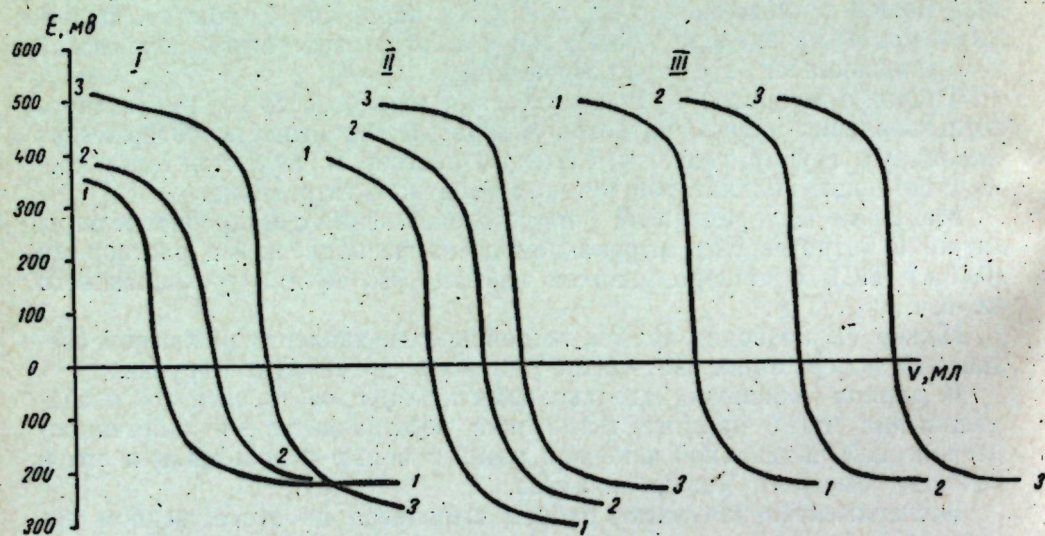


Рис. 1. Характер кривых восстановления в соляной, серной и фосфорных кислотах:

- I — в соляной кислоте:
1 — в 0,5 н.; 2 — в 4 н.; 3 — в 6 н.;
II — в серной кислоте:
1 — в 0,5 н.; 2 — в 4 н.; 3 — в 6 н.;
III — в фосфорной кислоте:
1 — в 0,5 н.; 2 — в 4 н.; 3 — в 6 н.

Нитрозогруппа восстанавливается гипосульфитом, сернистокислым ванадием, сернистокислым титаном на холоду, а моноазогруппы — при нагревании.

Лучшая восстановительная способность у $CrCl_2$ ($E = -0,4$ в), который восстанавливает нитрозо- и азогруппы без нагревания. Однако оказалось, что чем выше восстановительная способность вещества, тем более неустойчив его раствор. Поэтому при выборе рабочего раствора надо руководствоваться не только значением электродного потенциала, но и устойчивостью раствора.

Исходя из этих требований, растворы солей трехвалентного титана и двухвалентного хрома были выбраны как лучшие восстановители для этих соединений.

Большинство изученных нами органических веществ растворяли в этиловом спирте, следовательно, потенциометрическое титрование проводило в спиртово-водной среде.

Для исследования влияния органического растворителя на ход кривой проводили титрование с различными соотношениями органического растворителя (табл. 1).

Таблица 1

Скачки потенциалов (ΔE) при различных концентрациях спирта титруемой смеси

Вещество	ΔE , мв при содержании спирта в титруемой смеси				
	5%	10%	15%	30%	30—35%
п-Нитрозодиметиланилин	310	265	150	120	80
Нитрозо-R-соль	260	250	200	150	90
α -Нитрозо- β -нафтол	170	150	130	110	60

Из данных табл. 1 видно, что избыток органического растворителя отрицательно влияет на результаты. Определение при 30—35%-ном содержании спирта становится ненадежным. Поэтому определяемые вещества следует растворять в минимальном количестве органического растворителя.

Изучалось влияние температуры на восстановление нитрозо- и азосоединений солями трехвалентного титана (табл. 2).

Таблица 2

Зависимость скачка потенциала от температуры титруемой смеси

Вещество	Температура, °C	ΔE , мв
Нитрозодифениланилин	25	240
	40	270
	80	330
Метиловый красный	25	150
	40	200
	80	240

Из данных таблицы видно, что при нагревании скачок потенциала увеличивается и вещество определяется с большей точностью.

Исследовали влияние величины размеров платинового электрода на скорость титрования. Проволочный электрод заменяли пластинчатым (≈ 2 см²). Устойчивый равновесный потенциал устанавливался в этом случае медленнее после каждого прибавления рабочего раствора.

Сравнение окислительной способности изучаемых веществ делали по величинам скачка потенциала и по высотам пиков дифференциальной кривой. Кривая 1 (рис. 2) соответствует азосоединениям, 2 — нитрозо-, 3 — метиленовому голубому. Таким образом, наибольшим восстановительным потенциалом обладает метиленовый голубой.

Таблица 3

Определение нитрозо- и азосоединений

Вещество	Взято вещества, г	Израсходовано 0,1 н. $Ti_2(SO_4)_3$, мг	Найдено вещества, г	% ошибки
<i>п</i> -Нитрозодиметиланилин	0,0070	1,84	0,0069	-1,4
»	0,0070	1,90	0,0071	+1,4
»	0,0140	3,80	0,0143	+2,2
Нитрозо- <i>R</i> -соль	0,0125	1,30	0,0122	-2,5
»	0,0167	1,82	0,0172	+3,0
»	0,0197	2,10	0,0198	-0,5
α -Нитрозо- β -нафтол	0,0076	2,40	0,0074	+2,2
»	0,0121	4,00	0,0123	+1,7
»	0,0095	3,06	0,0094	-1,1
Нитрозодифениланилин	0,0051	1,00	0,0050	+2,0
»	0,0127	2,50	0,0124	-2,4
»	0,0154	3,00	0,0149	+3,3
Нитрозофенол	0,0069	2,18	0,0067	+3,0
»	0,0113	3,56	0,0110	+3,0
Метилловый красный	0,0103	1,56	0,0105	+2,0
»	0,0074	1,05	0,0071	+4,0
»	0,0052	0,78	0,0053	-1,0
Метилловый оранжевый	0,0075	0,88	0,0072	+4,0
»	0,0110	1,29	0,0106	-3,7
»	0,0445	1,72	0,0141	+2,8
Тропеолин 0	0,0120	1,28	0,0116	-3,3
»	0,0140	1,50	0,0135	-3,5
»	0,0078	0,90	0,0081	+4,0
Судан I	0,0086	1,34	0,0083	-3,5
»	0,0094	1,45	0,0090	-4,3
»	0,0103	1,73	0,0107	+4,0
Метиленовый голубой	0,0170	0,88	0,0165	-3,0
»	0,0209	1,14	0,0213	+2,0
»	0,0180	0,96	0,0179	-0,5

На основании изученных условий проведения опыта полученные данные по определению и воспроизводимости результатов нитрозо- и азосоединений сведены в табл. 3.

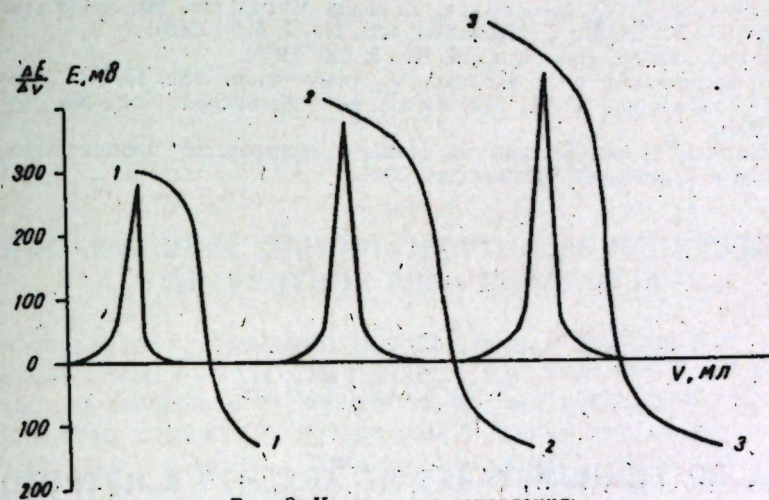
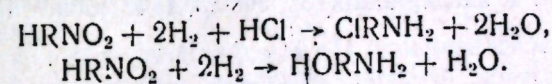


Рис. 2. Кривые восстановления:

1 — азосоединений, 2 — нитросоединений, 3 — метиленового голубого (хинондная группа)

Обычно окислительно-восстановительные реакции органических соединений являются необратимыми с термодинамической точки зрения, но нитросоединения представляют исключение [6]. Поэтому нам удалось распространить метод прямого титрования восстановителями на нитрозогруппу. Восстановление азогруппы идет труднее и еще труднее — нитрогруппы. Поэтому определить их этим методом нам не удалось. В процессе замера на потенциометре получали неустойчивые значения потенциалов, что объясняется необратимостью реакций. Кроме того, Р. П. Ластовский [7] указывал, что наряду с основным восстановлением проходят и побочные окислительные процессы:



Поэтому для определения нитросоединений обычно применяют метод обратного титрования, что невозможно в наших условиях.

ВЫВОДЫ

Изучены условия количественного потенциометрического метода восстановления нитрозо- и азосоединений. Хорошими восстановителями для этих соединений являются трехвалентный титан и двухвалентный хром. Наиболее высокие кривые получаются в сильно кислой среде (6NHCl и H_2SO_4 ; H_3PO_4). Избыток органического растворителя отрицательно влияет на результаты.

Восстановление нитросоединений можно проводить в обычных условиях, а в случае азосоединений необходимо нагревание.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. P. Tandon, Z. analyt. Chem., 167, No. 3, 184 (1959).
2. J. P. Tandon, R. C. Mehrotra, Z. analyt. Chem., 158, No. 3, 189 (1957).
3. T. S. Ma, J. V. Easley, Mikrochim. acta, No. 1, 129 (1959).
4. H. Jucker, Analyt. chim. acta, 16, No. 3, 210 (1957).
5. J. J. Lingane and J. H. Kennedy, Analyt. chim. Acta, 15, No. 3, 294 (1956).
6. R. Glicksman and C. K. Morehouse, J. electrochem. Soc., 105, No. 11, 613 (1958).
7. Р. П. Ластовский, Технический анализ в производстве промежуточных продуктов и красителей, Госхимиздат, 1949.

А. А. ПОДОЛЕНКО

МЕТОДА ПОТЕНЦИОМЕТРИКЭ ДЕ АНАЛИЗЭ А НИТРОЗО-ШИ АЗОДЕРИВАЦИЛОР

Резумат

С'а студият метода де титраре потенциометрикэ директэ а нитрозо-ши азодеривацилор. Ti^{3+} ши Cr^{2+} ау фост фолосиць ка редукторь пентру субстанцеле менционате май сус. Резултате пречисе ау фост обцинуте ын солуций де ачид хлорхидрик ши сулфурик ла о концентрацие май маре декыт 6 н., прекум ши ын солуцие де ачид фосфорик ла орьче концентрацие. Ын калитате де дизолвант ал субстанцелор органиче а фост фолосит алкоолул этилик ын кантитате минималэ пентру а редуче ла минимум инфлуенца луй асупра курбелор де титраре. Редучери нитрозодеривацилор се продуче репедэ ла температурэ нормалэ. Реакция де редучере а азодеривацилор се продуче ынчет прии ынкэлзире.

Л. А. САЛЕИ, Г. В. ЛАЗУРЬЕВСКИЙ, Д. П. ПОПА

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ДИТЕРПЕНОВ РЯДА СКЛАРЕОЛА

ИК-спектрам принадлежит ведущая роль в быстрой и точной идентификации сложно построенных веществ, и их изучение стало неотъемлемой частью исследований многих природных соединений. Минувшие длительные пути химических превращений, можно иногда легко предсказать структуру вещества с помощью имеющихся подробных каталогов спектров. При этом изучаются не только характеристические частоты отдельных функциональных групп, но и область скелетных колебаний.

В литературе имеются детальные исследования по ИК-спектрам моно- и сесквитерпенов [1—3]. Интересна серия работ по ИК-спектрам тритерпенов [4], и значительно реже разрозненно встречаются исследования по спектроскопическому изучению смоляных кислот [5—6], дитерпенов [7] и дитерпеновых алкалоидов [8].

Нами подробно изучены ИК-спектры производных дитерпеноидов, а именно: хлоридов, аминов, эпоксидов, кислот, эфиров и некоторых других соединений, являющихся промежуточными или конечными продуктами синтезов на основе склареола, а также эпимеры по 13 асимметрическому центру¹⁾.

ИК-спектры всех исследованных соединений отличаются своей сложностью, особенно в области скелетных колебаний, так как многие характеристические частоты здесь перекрываются, что лишь затрудняет их интерпретацию.

В частности, в спектре склареола (I) проявляется максимум 906 см^{-1} , обусловленный неплоскими деформационными колебаниями в группе $=\text{CH}_2$. Частота 1643 см^{-1} , представляющая собой валентные колебания $\text{C}=\text{C}$, подтверждает наличие такой двойной связи в склареоле.

В спектре дигидросклареола (III), как и следовало ожидать, эти максимумы отсутствуют. Однако отнести второй максимум в спектре склареола (990 см^{-1}) к деформационным колебаниям в группе $\text{RCH}=\text{CR}_1\text{R}_2$, как это обычно принято, нельзя, так как он не исчезает и в спектре дигидросклареола и представляет собой, очевидно, характеристическую частоту деформационных колебаний циклогексанового кольца и, следовательно, не может служить в данном примере надежным критерием наличия двойной связи.

В таких случаях следует обращаться к валентным колебаниям $\text{C}=\text{C}$, особенно если в молекуле имеются различные по своему характеру двойные связи.

Так, в молекуле ацетата склародиенола-15 (V) имеются два типа двойных связей: $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$ и $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}$. Им соответствуют чет-

¹⁾ Синтез и свойства соединений этого ряда описаны ранее в серии сообщений [9].

кие максимумы поглощения 1649 и 1674 см^{-1} , а частоты 885 и 830 см^{-1} подтверждают их.

В дихлорскларене (VI) двойной связи $R_1R_2C=CHR$ соответствуют максимумы 1665 и 840 см^{-1} . Некоторый сдвиг частот в коротковолновую область объясняется наличием в α -положении атома хлора, вызывающего поляризацию двойной связи.

В хлоргидрате N-диэтил-14-аминоскларендиола-13,15 (XIII), образовавшемся в результате дегидратации N-диэтил-14-аминоскларантриола-8,13,15, частота 1650 см^{-1} характеризует $R_1R_2C=CH_2$ -связь.

В β -диоксидиэтиламиносклародиене проявляются обе двойные связи 1650 и 1680 см^{-1} . Таким образом, присутствие и характер двойной связи в производных ряда склареола легко устанавливается при сопоставлении ИК-спектров.

Хотя область деформационных колебаний OH-групп сложна и мало изучена, все же по наличию полос 1170—1150 см^{-1} можно довольно уверенно судить о принадлежности склареола и некоторых его производных к третичным спиртам.

Область валентных колебаний C—O для них (1300—1410 см^{-1}) перекрывается сильным поглощением метильных и гемдиметильных групп (что видно на спектрах двух эписклареола, снятых в растворе CCl_4), а поэтому не может служить для определения спиртовых групп.

Более интересны в данном случае полосы валентных колебаний OH-групп в спектрах всех гидроксилсодержащих производных этого ряда. Все они четки и очень интенсивны.

У диолов, а также у оксикислот появляются две полосы, что говорит о присутствии в этих соединениях внутримолекулярной водородной связи.

Так, полосы 3608 см^{-1} у склареола (I) и 3599 см^{-1} у 13-эписклареола (II) соответствуют валентным колебаниям свободной гидроксильной группы. Этим же обусловлен максимум 3600 см^{-1} в спектрах кислот, полученных из эписклареола (VII, VIII).

Широкие полосы 3417 см^{-1} для (I) и 3375 см^{-1} для (II) обусловлены колебаниями гидроксильных групп, связанных внутримолекулярными водородными связями. (Возникновение межмолекулярных водородных связей в данном случае исключается, так как спектры сняты в разбавленных растворах.)

Судя по интенсивности этих полос, можно сделать вывод, что число молекул с внутримолекулярной водородной связью у 13-эписклареола по крайней мере вдвое больше, чем у склареола.

В спектрах склареоловой и 13-эписклареоловой кислот (VII, VIII), снятых в вазелиновом масле, практически отсутствуют полосы свободных и четко проявляются колебания ассоциированных гидроксильных при 3380 см^{-1} для (VII) и 3400 см^{-1} для (VIII). Однако, делая такое отнесение полос, нужно помнить и о том, что в области 3400 см^{-1} очень часто проявляется оборотон C=O.

Как известно, водородные связи в системах, содержащих OH- и C=O-группы, не только влияют на частоты валентных колебаний O—H, но и приводят к смещению валентной частоты C=O в сторону меньших значений. Так, в случае склареоловой, 13-эписклареоловой, а также кислоты (IX) наблюдаются четкие интенсивные максимумы при 1725 см^{-1} . В ацетате (V) карбонильной группе соответствует максимум 1750 см^{-1} .

Значительно большее поглощение этих соединений в области 1200—1300 см^{-1} по сравнению с другими производными, не содержащими карбонильной группы, следует объяснить наложением максимумов ва-

лентных колебаний C—OH карбоксила, усложняющими общую картину спектра в этой области. В спектре ацетата (V) этот максимум четко проявляется при 1235 см^{-1} .

В случае кетокислоты (IX), когда в α -положении к C=O-группе находится двойная связь, как и следовало ожидать, имеет место сдвиг полос C=O и C=C в сторону уменьшения частот. Так, полоса 1680 см^{-1} обусловлена валентными колебаниями C=O-кетогруппы, а 1600 см^{-1} соответствует сопряженной с ней $>C=C<$ двойной связи.

Изучив таким образом уже известные нам производные склареола, мы могли более уверенно интерпретировать спектры новых кислородсодержащих соединений этого ряда, получаемых в качестве промежуточных и конечных продуктов в некоторых синтезах.

Введение хлора в молекулу терпеноида значительно усложняет картину поглощения в области скелетных колебаний, приводит к появлению целой серии трудно объяснимых полос (1300—1000 см^{-1}).

Интенсивное поглощение в области низких частот (800—500 см^{-1}) также характерно для хлоридов дитерпеноидов ряда склареола (VI, X, XI). Широкие полосы поглощения при 700—600 см^{-1} соответствуют колебаниям C—Cl. Усложнение молекулы хлорида двойной связью даже в α -положении к атому хлора практически не меняет картины в этой области, что наглядно видно из сопоставления спектров дихлорскларена (V) и дихлорскларана (X).

ИК-спектры двух аминов: β -диоксидиэтиламиносклародиена (XII) и N-диэтиламиноскларендиола (XIII) были сняты в вазелиновом масле в виде хлоргидратов, что, конечно, усложнило и без того трудную интерпретацию спектров органических соединений, содержащих одновременно азот и гидроксильные группы, в связи с образованием новых типов водородных связей, а также с появлением дополнительных полос поглощения, обусловленных валентными колебаниями C—N-связей. Тем не менее все функциональные группы и здесь проявляются достаточно четко.

Сложнее обстоит дело с интерпретацией эпоксидной группы. В литературе существует мнение [10], что сильная полоса вблизи 1250 см^{-1} принадлежит колебаниям C—O—C-связи в эпоксисоединениях. Для стероидов и некоторых других соединений такие полосы найдены в области 890—830 см^{-1} . В случае дитерпенов наличие сильного поглощения метильных групп в области 1300—1200 см^{-1} лишает возможности найти четкие ключевые частоты для эпоксидов. В случае 13, 14-эписклареола (XIV) мы относим полосу 1270 см^{-1} к колебаниям C—O—C-связи, только исходя из сравнения этого спектра со спектрами других производных, учитывая ее интенсивность.

Влияние конфигурации асимметрических центров на спектры поглощения веществ в ИК-области слабо освещено в литературе.

При изучении ИК-спектров склареола и 13-эписклареола (снятых в одинаковых условиях) было замечено, что, кроме некоторых количественных отличий в области валентных колебаний O—H, эти спектры разнятся и в области 1300—1000 см^{-1} .

В спектре эписклареола (II) проявляются дополнительные максимумы при 1268 и 1025 см^{-1} . В спектре склареола более четко виден максимум при 1240 см^{-1} .

Считая, что это может быть вызвано только конфигурацией у C_{13} , мы пытались выявить какую-нибудь закономерность и для производных. Однако оказалось, что здесь различие носит индивидуальный характер, т. е. зависит от заместителей при асимметрическом центре, что ясно видно из сопоставления спектров других пар эписклареолов.

Так, для пары эимерных спиртов: дигидросклареол- и дигидро-13-эписклареол (III, IV) имеет место четкое отличие в области деформационных колебаний C—OH.

Для спектра (III) характерны максимумы 1168 и 1134 см^{-1} , отсутствующие в спектре эимера. В свою очередь в спектре последнего (IV) появляется серия максимумов 1184, 1128 и 1100 см^{-1} .

В спектрах пары эимерных дихлорскларенов имеет место четкое отличие в области низких частот.

Так, дихлорскларан (X), полученный из дигидросклареола, дает интенсивную полосу поглощения при 702 см^{-1} , отсутствующую в дихлориде (XI), полученном из дигидроэписклареола. Это, вероятно, объясняется различием в колебании C—Cl-связи, вызванном стерическим взаимодействием атомов хлора.

Максимумы 916 см^{-1} у (X) и 1012 см^{-1} у (XI) могут быть объяснены влиянием атомов хлора на колебания метиленовых групп циклов и боковой цепи.

Дальнейшее исследование ИК-спектров подобных предельных хлоридов и уточнение, к какому из двух эимеров относятся те или иные ключевые частоты, внесет, возможно, некоторую ясность в вопрос, проходит гидрохлорирование дигидросклареола и дигидро-13-эписклареола с обращением или с сохранением конфигурации у 13-го асимметрического центра.

Если сравнивать спектры эимерных кислот (VII, VIII), то можно заметить три четких максимума у склареоловой кислоты (760, 1210 и 1240 см^{-1}), отсутствующие в спектре эимера. В остальном они идентичны и содержат, как уже отмечалось выше, все характеристические частоты, свойственные оксикислотам.

Мы благодарны доктору химических наук Ю. Н. Шенкеру (ИХПС, Москва) за любезно предоставленную возможность снять в его лаборатории контрольные спектры наших соединений на UR-10 и за помощь в интерпретации некоторых из них.

ВЫВОДЫ

1. Проведено сравнительное изучение ИК-спектров дитерпенов ряда склареола и установлены характеристические частоты для этих соединений.

2. Выявлена зависимость ИК-спектров эимерных пар соединений от пространственного расположения заместителей при C₁₃.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Pliva, M. Horák, V. Herout, F. Šorm, Die terpene, 1-sesquiterpene, Academie Verlag—Berlin, 1960.
2. М. Горяев, И. Плива, Методы исследования эфирных масел, АН КазССР, Алма-Ата, 1962, стр. 116.
3. Г. В. Пигулёвский, А. Т. Рыскальчук, Труды БИНА АН СССР, серия VI. Растительное сырье, вып. 8, М.—Л., 1961, стр. 240.
4. A. R. H. Cole, P. R. Jefferies, G. T. A. Müller, J. Chem. Soc. 1222—1224 (1959).
5. Bruun Henrik H., Paperi ja puu, 39, 4, 221—227, 7, 341—343 (1957).
6. Н. А. Борисевич, Н. И. Макаревич, А. М. Прима, И. И. Бардышев, Е. А. Черчес, Изв. АН СССР, серия физ., 23, № 10, 1219—1221 (1959).
7. A. R. H. Cole, A. I. Michell, J. Chem. Soc., 2005—2011 (1959).
8. S. W. Pelletier, J. Amer. Chem. Soc., 82, 2398 (1960).
9. Д. П. Попа, Г. В. Лазурьевский, ЖОХ, 30, 2070, 2074 (1960); ЖОХ, 31, 1729, 3835 (1961); ЖОХ, 33, 303 (1963).
10. Применение спектроскопии в химии, М., ИЛ, 1959, стр. 352.

эпис
онне
вую
поя
отл
тен
рид
етс
мо

ны
бо

ри
кл
хо
с
го

за
12
ти
ча

М
Р
М

С
Н

7. А. К. П. Салей, Д. П. Попа, Г. В. Лазурьевский, Докл. АН СССР, 1961, 13, 1237.
8. S. W. Pelletier, J. Amer. Chem. Soc., 82, 2390 (1960).
9. Д. П. Попа, Г. В. Лазурьевский, ЖОХ, 30, 2070, 2074 (1960); ЖОХ, 31, 1729, 3835 (1961); ЖОХ, 33, 303 (1963).
10. Применение спектроскопии в химии, М., ИЛ, 1959, стр. 352.

Л. А. САЛЕЙ, Г. В. ЛАЗУРЬЕВСКИЙ, Д. П. ПОПА

СПЕКТРЕЛЕ ҮН ИНФРАРОШУ А УНОР ДЕРИВАЦЬ АИ ДИТЕРПЕНИЛОР ДИИ СЕРИЯ СКЛАРЕОЛЕИ

Резумат

Се анализээ спектре ле ын инфрарошу а деривацилор дитерпенич дии серия склареолей. С'а студият позиция бензилор ын кореспундере ку легэтуриле дубле ши групеле функционале че концин оксиген, прекум ши инфлуенца пе каре о екзерчитэ атомул де клор асупра ачестор бензь. С'а стабилит карактерул вариацией спектрелор инфрароший ын депенденцэ де конфигурация центрелор асиметриче.

П. Ф. ВЛАД

ПЛАСТИНОЧНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ НЕКОТОРЫХ ДИТЕРПЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В последнее десятилетие в химических исследованиях широко применяется пластиночная, или тонкослойная хроматография [1, 2].

Первоначально использовались пластинки, на которых адсорбент закреплялся при помощи какого-нибудь связывающего вещества, например гипса. Однако применение фиксатора усложняло приготовление пластинок и увеличивало время проведения анализа.

Указанные недостатки были устранены при переходе к пластинкам с незакрепленным адсорбентом [3—5], что значительно упростило метод, сделало его быстрым и удобным. Недавно появилось сообщение о хроматографии на микропластинках с фиксированными адсорбентами [6]. Опыты, проведенные в нашей лаборатории, показали, что можно успешно применять такие пластинки и с несвязанным адсорбентом. Хотя в случае сложных смесей их разрешающая способность уступает обычным пластинкам, быстрота проведения анализа (10—15 минут) делает их в некоторых случаях (например, при контроле за ходом реакции) весьма удобными.

Простота применяемой аппаратуры и возможность быстрого подбора системы растворителей, адсорбента и его активности делают тонкослойную хроматографию особенно ценной при исследовании терпенов [7], стероидов [8, 9], алкалоидов [10, 11] и других природных соединений. Метод позволяет идентифицировать вещества, проверить их чистоту, следить за ходом и направлением реакций, предварительно подобрать условия для препаративной колоночной хроматографии и, наконец, может служить для количественного разделения небольших образцов.

В настоящем сообщении приводятся данные (см. таблицу) по разделению некоторых дитерпеновых соединений и их производных тонкослойной хроматографией на незакрепленной окиси алюминия. Из таблицы видно, что чем полярнее вещество, тем его R_f меньше. Полярность соединений зависит главным образом от числа и полярности их функциональных групп. В соответствии с этим R_f диацетата III и биспаранитробензоата IV склареола меньше R_f ацетата X и паранитробензоата XI дигидроманоола, а R_f склареола II меньше R_f моноспиртов VII, т. е. с увеличением числа функциональных групп полярность вещества возрастает.

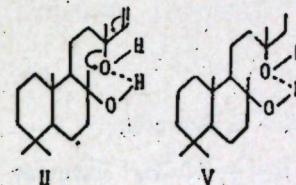
Из функциональных групп наиболее полярные гидроксильная и карбоксильная. Действительно, если для разделения дитерпеновых соединений, содержащих лактонную (XIV), сложноэфирную (III, IV, VI, VIII—XI), кетонную (XII) и окисную (XIII) группы, подходящими являются такие низкополярные растворители, как бензол и смесь его с петролейным эфиром, то для разделения соединений, содержащих гидроксильные группы (I, II, V, VII, XV, XVI), необходимы более поляр-

ные растворители — эфир или смеси его с бензолом. Как известно, из-за очень сильной адсорбции карбоновые кислоты обычно не хроматографируются на окиси алюминия.

Слабее всех из рассматриваемых соединений адсорбируются углеводороды XVII, для которых характерны большие значения R_f , даже когда в качестве растворителя использовали петролейный эфир.

Интересно ведут себя при хроматографии склареол II и дигидросклареол V. Так как склареол содержит двойную связь, казалось бы, что его молекула должна быть более полярной, чем молекула дигидросклареола.

В действительности получается наоборот: R_f склареола больше R_f дигидросклареола. Этот факт можно объяснить наличием в молекулах диолов II и V водородных связей [12].



Благодаря смещению электронов (формула II) водородная связь в склареоле прочнее, или, другими словами, спиртовой характер оксигрупп в дигидросклареоле V выражен сильнее, и на пластинке последний продвигается медленнее склареола.

Как было показано [13], полученные из склареола VII и VIII представляют собой смесь двух изомеров, отличающихся положением одной двойной связи. В соответствии с этим как VII, так и VIII дают на пластинках по два пятна. Интересно, что смесь паранитробензоатов IX тех же спиртов разделить не удалось. По-видимому, в этом случае паранитробензоильный остаток сглаживает небольшую разницу полярностей изомерных спиртов IX. Не разделяется и смесь стереоизомерных гликолей — склареола и его эписклареола по C_{13} .

На степень разделения сильно влияет применяемый растворитель. Например, если растворителем служит смесь петролейного эфира с бензолом 1:1, то ацетаты VIII разделяются, если же растворителем является бензол, разделение не происходит. Поэтому в каждом отдельном случае необходимо испытать две-три подходящие системы растворителей.

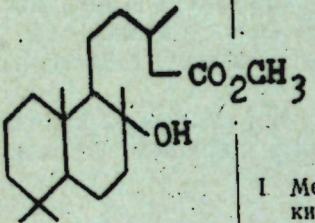
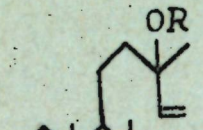
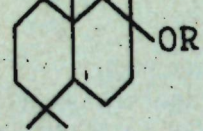
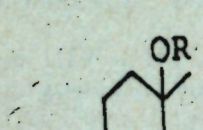
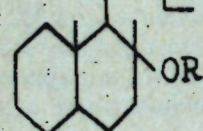
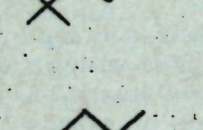
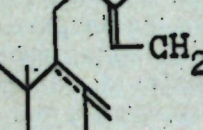
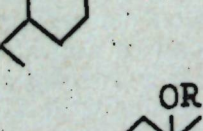
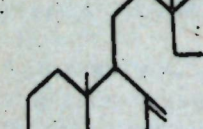
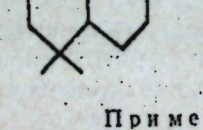
В литературе отмечалось [14], что из-за трудности стандартизации условий хроматографии, в частности активности адсорбента, значения R_f ориентировочны. Однако при работе с адсорбентом одной и той же партии воспроизводимость результатов хорошая.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

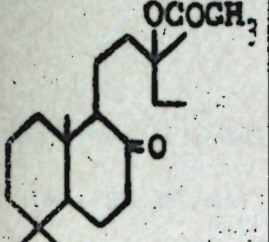
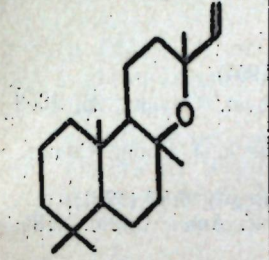
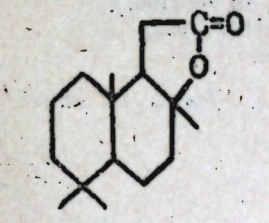
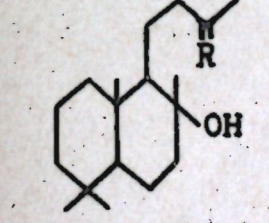
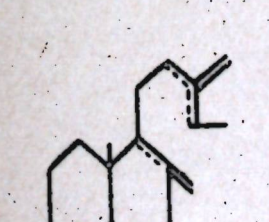

В качестве адсорбента применяли нейтральную окись алюминия III степени активности по Брокману [15].

Температура выкипания петролейного эфира 50—70°. Хроматографию проводили в закрытых негерметичных стеклянных камерах на пластинках 10×30 см. Толщина слоя адсорбента 0,5 мм. Пластинки ставили в камеру в наклонном положении под углом 20°. Проявление пластинок занимало от 20 минут до 1 часа. Пластинки высушивали инфракрасной лампой, пятна обнаруживали парами йода или ультрафиолетовым светом. Результаты хроматографии сведены в таблице.

Таблица

Формула	Вещество	Растворители			
		бен- зол- п. эфир 1:1	бензол	бен- зол- эфир 7:3	эфир
		R_f			
	I Метилвый эфир лабданолевой кислоты	0,04	0,09	0,47	—
	II R = H Сclareол	—	ст.	—	0,49
	III R = —COCH ₃ Диацетат склареола	0,23	0,44	—	—
	IV R = —pCOC ₆ H ₄ NO ₂ Биспара- нитробензоат склареола	0,35	0,71	—	—
	V R = H Дигидросclareол	—	ст.	—	0,44
	VI R = —COCH ₃ Диацетат дигид- росclareола	0,29	0,49	—	—
	VII R = H Смесь лабдиен-8(20), 13(14)- и 8(9), 13(14)-олов-15	0,10 0,16	0,22 0,29	0,58 0,65	— —
	VIII R = —COCH ₃ Смесь ацетатов спиртов VII	0,68 0,74	— 0,82	— фр.	— —
	IX R = —pCOC ₆ H ₄ NO ₂ Смесь па- ранитробензоатов спиртов VII	0,75	0,88	—	—
	X R = —COCH ₃ Ацетат дигидро- маноола	0,92	фр.	фр.	—
	XI R = —pCOC ₆ H ₄ NO ₂ Паранитро- бензоат дигидроманоола	0,81	0,91	—	—

Примечание. п. эфир — петролейный эфир; фр. — вещество двигалось с

Формула	Вещество	Растворители			
		бен- зол- п. эфир 1:1	бензол	бен- зол- эфир 7:3	эфир
		R_f			
	XII Ацетат 20-норлабданон-8-ола- -13	0,33	0,60	0,92	—
	XIII Окись эпиманоила (16—18)	0,86	—	—	—
	XIV Лактон 1, 1, 6, 10-тетраме- тил-6-оксидакалик-5-уксусной кислоты (норамбреинолид)	0,22	0,40	—	—
	XV R = O Бициклооксифарнезил- ацетон	0,07	—	0,10	—
	XVI R = —NOH Оксим бицикло- оксифарнезилацетона	—	—	0,09	—
	XVII Смесь дигидросclareенов	0,96	фр.	фр.	—

фронтом растворителя; ст. — вещество осталось на старте.

ВЫВОДЫ

1. Разделены некоторые дитерпеновые соединения группы лабдана на пластинках с незакрепленной окисью алюминия.
2. Адсорбируемость рассматриваемых соединений зависит в основном от числа и полярности их функциональных групп.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Stahl, *Angew. Chem.*, 73, 646 (1961).
2. E. G. Wollish, S. Morton, M. Hawrylyshyn, *Anal. Chem.*, 33, 1138 (1961).
3. M. Mottier, M. Poterat, *Analyt. Chim. Acta*, 13, 46 (1955).
4. E. A. Mistrukov, *Collect. Czechosl. Chem. Comm.*, 26, 2071 (1961).
5. Ž. Procházka, *Chem. lysty*, 55, 975 (1961).
6. J. I. Peifer, *Microchim. Acta*, 529 (1962).
7. J. M. Miller, J. G. Kirchner, *Anal. Chem.*, 26, 2002 (1954).
8. V. Černý, J. Joska, L. Labler, *Collect. Czechosl. Chem. Comm.*, 26, 1658 (1961).
9. S. Hermanek, V. Schwarz, Z. Čekan, *Collect. Czechosl. Chem. Comm.*, 26, 1664 (1961).
10. D. Waldi, Z. K. Schnacker, F. Munter, *J. Chromatogr.*, 6, 61 (1961).
11. K. Teichert, E. Mutschler, H. Kochelmeyer, *Z. Anal. Chem.*, 181, 325 (1961).
12. D. B. Bigley, N. A. J. Rogers, J. A. Barltrop, *J. Chem. Soc.*, 4613 (1960).
13. П. Ф. Влад, Г. В. Лазурьевский, *Изв. АН МССР*, 12, 69 (1961).
14. А. Я. Хорли, А. Ф. Бочков, *Изв. АН СССР ОХН*, 1120 (1962).
15. H. Brockman, H. Schodder, *Ber.*, 74, 73 (1942).
16. G. Ohloff, *Ann.*, 617, 134 (1958).
17. Г. В. Лазурьевский, Т. М. Оргиян, П. Ф. Влад, *Труды по химии природных соединений*, вып. II, Кишинев, 1959, стр. 141.
8. R. Hodges, R. J. Reed, *Tetrahedron*, 10, 71 (1960).

П. Ф. ВЛАД

КРОМАТОГРАФИЯ ЫН СТРАТ СУБЦИРЕ А УНОР СУБСТАНЦЕ ДИТЕРПЕНИЧЕ

Резумат

Са ефектуат сепараря унелор дитерпене дин групп лабданулуй ши а деривацилор лор прин кроматографие Ын страт субцире де оксид де алуминиу фэрэ фиксатор.

Адсорбабилитатя компушилор дитерпенич депинде де поларитатя лор. Одатэ ку мэриря нумэрулуй де групе функционале сау а поларитэций лор адсорбабилитатя субстанцией креште ши, прин урмаре, валоаря R_f се микшорязэ.

А. А. СЕМЕНОВ, П. Ф. ВЛАД

ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ НА МИКРОПЛАСТИНКАХ С НЕЗАКРЕПЛЕННОЙ ОКИСЬЮ АЛЮМИНИЯ

Краткое сообщение

Пластиночная хроматография в настоящее время применяется при исследовании самых разнообразных классов органических соединений [1—3]. При использовании нефиксированного адсорбента время, необходимое для проведения анализа, составляет 30—60 минут [4—8]. В целях сокращения продолжительности хроматографии недавно были предложены микропластинки со связанными адсорбентами [9].

При работе с такими пластинками мы нашли, что если адсорбентом является окись алюминия, то применение фиксатора излишне. Приемы работы при этом остаются теми же, что и на пластинках обычных размеров [4—8].

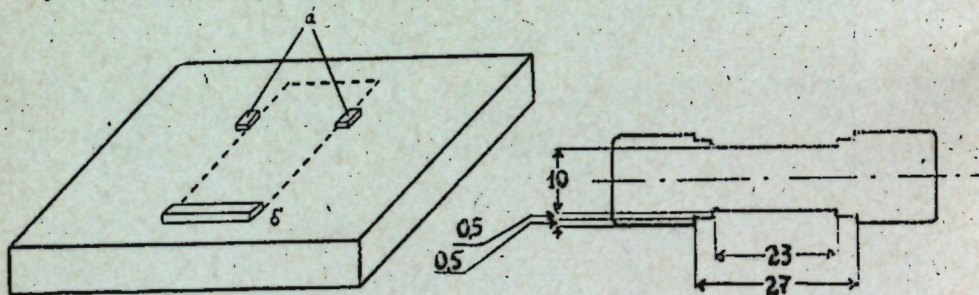


Рис. 1

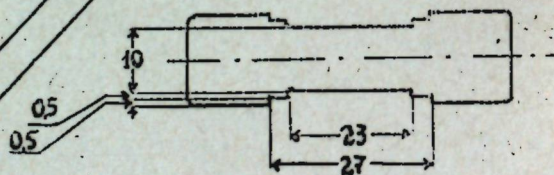


Рис. 2

Адсорбент наносили на микропластинку с помощью простого приспособления, показанного на рис. 1 и 2. На поверхности бруска из органического стекла 12×12 см наклеивали три полоски так, чтобы между ними плотно помещалась стеклянная пластинка 2,5×7,5 (покрывное стекло микроскопа) (рис. 1). На нее насыпали слой окиси алюминия определенной активности и разравнивали скольжением валика из нержавеющей стали (рис. 2). Толщина полоски *б* равна толщине хроматографической пластинки, а полоски *а* должны быть такими, чтобы они не мешали движению валика. Наилучшее разделение происходит при толщине слоя адсорбента 0,5 мм. Пробы на микропластинки необходимо наносить очень тонкими капиллярами, так как чувствительность у таких пластинок выше, чем у обычных.

Для проявления пластинку помещали под углом 30° в чашку Петри, накрытую другой чашкой большего диаметра. Пластинки сушили инфракрасной лампой, пятна обнаруживали парами йода или ультрафио-

летовым светом. Время, необходимое для проведения всех операций, составляет 10—15 минут.

Применение микропластинок особенно удобно в тех случаях, когда необходимо следить за ходом и направлением реакций и при предварительном подборе условий для хроматографии неизвестных смесей. Мы с успехом применяли указанный метод для изучения некоторых реакций в ряду индольных и дитерпеновых соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Stahl, Z. anal. Chem., 181, 303 (1951).
2. S. Heřmanek, V. Schwarz, Z. Čekan, Pharmazie, 16, 566 (1961).
3. E. G. Wollish, S. Morton, M. Hawrylyshyn, Anal. Chem., 33, 1138 (1961).
4. M. Mottier, M. Potterat, Analyt. Chim. Acta, 13, 46 (1955).
5. V. Černý, J. Joska, Z. Labier, Collect. Czechosl. Chem. Comm., 26, 1658 (1961).
6. S. Heřmanek, V. Schwarz, Z. Čekan, Collect. Czechosl. Chem. Comm., 26, 1664 (1961).
7. Ž. Procházka, Chem. listy, 55, 975 (1961).
8. E. A. Mistrukov, Collect. Czechosl. Chem. Comm., 26, 2071 (1961).
9. J. J. Peifer, Microchim. Acta, 529 (1962).

А. А. СЕМЬОНОВ, П. Ф. ВЛАД

ХРОМАТОГРАФИЯ ЫН СТРАТ СУБЦИРЕ НЕФИКСАТ ДЕ ОКСИД ДЕ АЛУМИНИУ ПЕ МИКРОПЛЭЧЬ

Резюме

Се дескрие хроматография пе микроплэчь ку оксид де алуминиу фэ-рэ фиксатор.

Фолосинд астфел де плэчь, тимпул нечесар пентру ефектуаря анализей се редуче пынэ ла 10—15 минуте, чея че ыи фоарте конвенабил пентру студия курсулуй ши дирекцией реакцилор кимиче ла алежеря преабилэ а кондицилор пентру хроматографияе ыи колоанэ ши ыи алте казурь.

Д. П. ПОПА, А. Г. РУССО

БУМАЖНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ АМИНОТЕРПЕНОИДОВ

Метод бумажной хроматографии широко применяется для разделения самых разнообразных органических и неорганических соединений. В литературе подробно изложены теоретические и экспериментальные основы этого метода. За последнее время хроматография на бумаге нашла широкое применение при изучении терпенов и терпеноидов [1, 2]. Однако для аминопроизводных терпеноидов нет разработанных методик хроматографирования. Это понятно, если учесть, что область этих соединений до недавнего времени не развивалась самостоятельно.

При синтезе и изучении аминотерпеноидов ряда склареола и смоляных кислот, представляющих интерес как физиологически активные вещества, нам часто приходилось решать вопросы, касающиеся состава смеси аминов, подбора оптимальных условий и направления их алкилирования. Эти вопросы легко и быстро можно выяснить, применив метод хроматографирования. Известные из литературы условия хроматографии терпенов, алкалоидов, стероидов, а также алифатических и ароматических аминов [1, 2] оказались непригодными для разделения смеси полученных нами аминопроизводных. Поэтому мы поставили задачу разработать эти условия. В результате подбора нам удалось найти способ разделения этих веществ. При распределительном методе хроматографирования в качестве неподвижной фазы использовано вазелиновое масло в виде 4%-ного петролейноэфирного раствора, которым пропитывалась хроматографическая бумага. Подвижная фаза представляла собой смесь метилового спирта, хлороформа, воды и уксусной кислоты, взятых в соотношении 10:10:6:3. Для разделения наших веществ применяли отечественную хроматографическую бумагу марки «Ленинградская М», а также английскую бумагу Ватман № 1. Вещества наносились калиброванным капилляром в количестве 80—100 μ . Хорошие результаты получены при восходящем методе хроматографирования с пробегом фронта растворителя до 30 см.

Время хроматографирования — до 24 часов при температуре 17—18°. Для проявления хроматограмм применяли реактив Драгендорфа, рекомендованный для проявления алкалоидов и дающий с нашими веществами интенсивную оранжевую окраску. Хорошие результаты получены также при проявлении хроматограмм парами йода, однако в этом случае окраска пятен нестойкая и исчезает через несколько минут.

Значения R_f для хроматографируемых нами веществ приведены в таблице.

Название вещества	R_f
15-Аминосклародиен (хлоргидрат)	0,69
N-Этил-15-аминосклародиен (хлоргидрат)	0,84
N-Диметил-15-аминосклародиен (хлоргидрат)	0,83
N-Диэтил-15-аминосклародиен (хлоргидрат)	0,78
Пиперидилсклародиен (хлоргидрат)	0,56
15N,N-ди(2-оксипропил)аминосклародиен (хлоргидрат)	0,80
Йодид триметилсклародиенилламмония	0,73
Йодид триэтилсклародиенилламмония	0,90
N,N-Диэтиламиноэтиловый эфир абиетиновой кислоты (хлоргидрат)	0,70
N,N-Диэтиламиноэтиловый эфир 6-Br-дегидроабиетиновой кислоты (хлоргидрат)	0,73
N,N-Диэтиламиноэтиловый эфир склареоловой кислоты (хлоргидрат)	0,85

ЛИТЕРАТУРА

1. I. M. Hais, K. Masek, Papirova chromatografie, Praha, 1959.
2. R. Block, E. F. Durrum, G. Zweig, A manual of paper chromatography and paper electrophoresis, 2 ed., New-York, Academic Press, 1958.

Д. П. ПОПА, А. Г. РУССО

ХРОМАТОГРАФИЯ ПЕ ХЫРТИЕ А АМИНОТЕРПЕНЕЛОР

Резумат

Ау фост стабилите кондициле сепарэрий пе хыртия «Ленинград-М» ши «Ватман I» а унор аминодеривате дин серия дитерпенелор. Хыртия а фост ымбидатэ ку о солуцие де 4% де вазелинэ ын етер петролик. Ка фазэ мобилэ а фост фолосит ун аместек де алкоол метилик, хлороформ, апэ ши ачид ачетик луате ын урмэтоаря пропорцие 10:10:6:3. Пентру девелопаря хроматографией с'а фолосит реактивул Драгендорф.

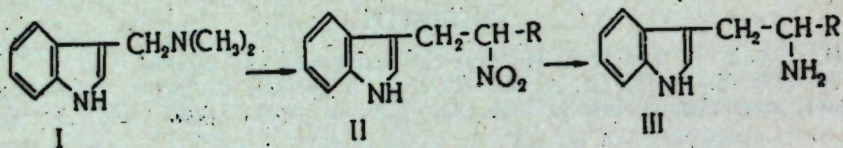
А. А. СЕМЕНОВ, И. В. ТЕРЕНТЬЕВА

СИНТЕЗ α -БУТИЛТРИПТАМИНА

Известно несколько методов получения замещенных триптаминов, многие из которых являются важными физиологически активными веществами. В литературе описаны способы их синтеза путем восстановления продуктов конденсации индол-3-альдегида с нитроалканами [1], реакцией изатина с кетонами [2] и др.

Наиболее простой путь заключается в алкилировании алифатических нитросоединений грамином с последующим восстановлением полученных продуктов конденсации. Этим способом синтезировано несколько замещенных триптаминов и триптофанов [1, 3].

Из нитропентана и грамина нами получен ацетат α -бутилтриптамина по следующей схеме ($R=C_4H_9$):



1-(3-Индолил)-2-нитрогексан (II) получался при нагревании грамина с избытком нитропентана в присутствии едкого натра. Выделенное нитросоединение гладко восстанавливалось алюмогидридом лития в эфирном растворе до α -бутилтриптамина, который идентифицирован в виде ацетата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1-(3-Индолил)-2-нитрогексан (II)

3,98 г грамина, 0,92 г едкого натра и 20 мл нитропентана нагревали в атмосфере азота при 110—130° в течение 7 часов в колбе, снабженной мешалкой Гершберга [4]. Реакционную смесь охладили льдом и при перемешивании добавили 25 мл 10%-ной уксусной кислоты. Продукты реакции извлекли эфиром и промыли водой. Органический слой высушили сульфатом натрия и отогнали растворитель и избыток нитропентана в вакууме (5 мм). Полученный маслообразный остаток очищали хроматографией на окиси алюминия III степени активности. Остаток нитропентана и некоторые окрашенные примеси вымывали петролейным эфиром. 1-(3-Индолил)-2-нитрогексан элюировали смесью петролейного эфира и бензола (9:1). После перекристаллизации из петролейного эфира получено 4,0 г с т. пл. 50,5—51,5°. Выход 72%.

Найдено, %: С — 68,06; Н — 7,35; N — 11,45.
Для $C_{14}H_{18}N_2O$ вычислено, %: С — 68,23; Н — 7,41; N — 11,40.

 α -Бутилтриптамиин (III)

К раствору алюмогидрида лития (из 1,9 г гидрата лития, 16,1 г бромистого алюминия и 80 мл эфира) при охлаждении и перемешивании добавили за 1—1,5 часа 4,0 г II в 20 мл эфира. После окончания бурной реакции смесь кипятили в течение 3 часов, охладили и добавили сначала 10 мл воды, а затем 75 мл 15%-ного раствора КОН. Эфирный слой отделили, промыли водой и сушили сульфатом натрия. Растворитель упарили до объема 20 мл, охладили льдом и, перемешивая, добавляли уксусную кислоту до прекращения выделения масла. При потирании палочкой и охлаждении это масло быстро застывало под слоем эфира в белую кристаллическую массу. Получено 3,8 г (83%) ацетата α -бутилтриптамина с т. пл. 120—122°. После двойной перекристаллизации из этилацетата т. пл. 120°.

Найдено, %: С — 69,50; Н — 8,75; N — 10,58.
Для $C_{16}H_{24}N_2O_2$ вычислено, %: С — 69,52; Н — 8,79; N — 10,18.

Т. п. хлоргидрата α -бутилтриптамина 188—189° (из смеси метанол—этилацетат).

ВЫВОДЫ

Синтезирован α -бутилтриптамиин восстановлением 1-(3-индолил)-2-нитрогексана, полученного алкилированием 1-нитропентана грамином.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. V. Heinesman, J. Organ. Chem., 25, 1548 (1960).
2. S. Pietra, Farmaco Ed. scient, 16, 492 (1961).
3. H. R. Snyder, J. Amer. Chem. Soc., 69, 314 (1947).
4. Синтезы органических препаратов, сб. 2, М., ИЛ, 1949, стр. 298.

А. А. СЕМЕНОВ, И. В. ТЕРЕНТЬЕВА

СИНТЕЗА α -БУТИЛТРИПТАМИНЕЙ

Резумат

Се дескрие синтеза ацетатулуй α -бутилтриптаминаей. Прин конденсаря граминаей ку нитропентанул с'а обцинут 1-(3'-индолил)-2-нитрогексанул, каре, финнд тратат ку хидрурэ де литиу ши алуминиу, а пост трансформат би α -бутилтриптаминаэ, че се презинте суб формэ де ацетат ши клорхидрат.

Д. П. ПОПА, Г. В. ЛАЗУРЬЕВСКИЙ, А. Г. РУССО

СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ДИТЕРПЕНОИДОВ. VIII. ПОЛУЧЕНИЕ АНАЛОГОВ АЛКАЛОИДОВ ЭРИТРОФЛЕУМА

В литературе описано немало сложных эфиров карбоновых кислот и замещенных этаноламина с высокой физиологической активностью. Среди них некоторые препараты, такие как новокаин, дикаин, пентафен, диацетилхолин и другие, прочно вошли в медицинскую практику.

Большой интерес представляют природные соединения этого типа, из которых лучше изучены алкалоиды африканского растения рода *Erytrophleum*, обладающие высокой курареподобной активностью и аналогично глюкозидам дигиталиса способные нормализовать и тонизировать сердечную деятельность [1, 2]. Все они представляют собой сложные эфиры дитерпеновых кислот и N-производных моноэтаноламина. Кислоты имеют углеродный скелет, сходный со смоляными кислотами и дитерпенами ряда склареола—маноола, а также одинаковую с ними конформацию.

Основной активной группировкой этих алкалоидов является N-алкиламиноэтанольный радикал. Терпеновый остаток, являясь физиологически инертным, все же заметно изменяет свойства аминоэтанола.

Вслед за изучением алкалоидов были проведены работы по синтезу их аналогов на основе некоторых доступных соединений. Так, из желчных кислот синтезированы [3] стероидные аналоги алкалоидов эритрофлеума, которые оказались, однако, менее активными, чем природные. Подобные соединения получены и из тритерпеновых кислот [4].

Недавно доктором Шефчовичем с сотрудниками (Братислава) [5, 6] проведены синтезы этаноламинных эфиров абнетиновой и дегидроабнетиновой кислот и показано, что полученные препараты представляют собой хорошие регуляторы сердечной деятельности при экспериментально вызванной аритмии сердца.

Независимо от этих авторов мы также провели синтезы подобных эфиров на основе абнетиновой, дегидроабнетиновой, 6-аминодегидроабнетиновой и склареоловой кислот. Наши опыты подтверждают выводы братиславских химиков.

Поскольку синтез этаноламинных эфиров первых трех кислот ими уже опубликован, в данной работе мы описываем лишь синтез и свойства эфиров склареоловой кислоты (I), получаемой с хорошим выходом из доступного дитерпена склареола окислением его перманганатом калия в водно-ацетоновом растворе.

Реакцию этерификации проводили в мягких условиях, обеспечивающих сохранение третичных гидроксильных групп в молекуле кислоты. Для выбора наилучшего варианта синтеза эфиров, а также для лучшего подтверждения их строения синтез проводили тремя путями: 1) взаимодействием натриевой соли склареоловой кислоты с N-алкиламиноэтилхлоридами; 2) действием дибромэтана на натриевую или се-

ребрянную соль кислоты с последующим аминированием образовавшегося бромэфира; 3) непосредственным взаимодействием кислоты с N-диэтиламиноэтилхлоридом.

В результате реакции N-диэтиламиноэтилхлорида с натриевой солью кислоты получен с выходом 70% от теоретического N-диэтиламиноэтилсклареолат (II), охарактеризованный в виде хлоргидрата. При кипячении этого эфира со щелочью в спиртовом растворе проходит его омыление с регенерацией склареоловой кислоты.

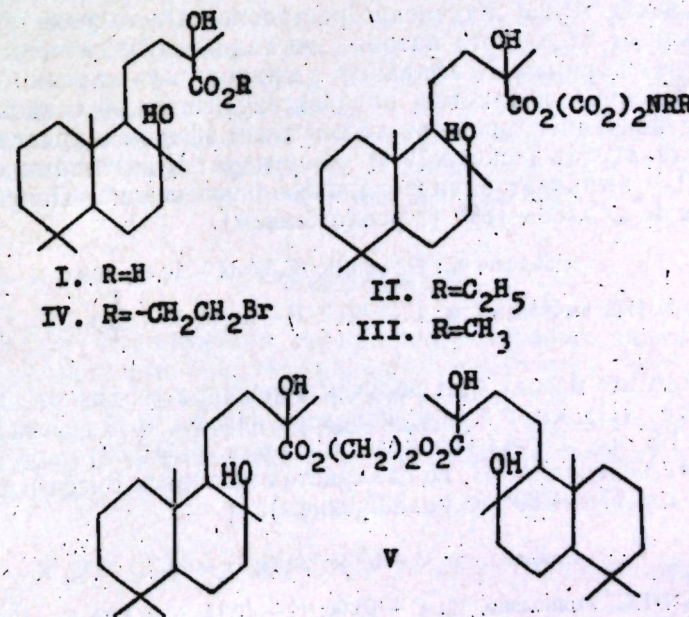
Значительно хуже протекает реакция с N-диметиламиноэтилхлоридом. Это объясняется склонностью последнего, в отличие от N-диэтилпроизводного, к автоконденсации с образованием производных пиперазина. N-диметиламиноэтилсклареолат (III) получен с выходом 40% от теоретического. Свободное основание представляет собой густую жидкость с характерным запахом, разлагающуюся при перегонке в вакууме и легко образующую хлористоводородную соль.

Второй путь синтеза, казалось бы, более выгоден из-за доступности исходных веществ. Однако выходы эфиров, получаемых по этому методу, очень низкие. Это объясняется тем, что, наряду с образованием в первой стадии реакции бромэфира (IV), идет дальнейшее его взаимодействие с исходной солью кислоты и образование дисклареолата гликоля (V).

Синтезированные таким путем N-диэтил- и N-диметиламиноэтилсклареолаты идентичны соответствующим эфирам, полученным первым методом.

Особый интерес представляет третий метод, разработанный ранее [7] для получения аминоэфиров, основанный на перегруппировке соли кислоты и N-алкиламиноэтилгалогенидов в соль галогеноводородной кислоты аминоэфира. Хороший выход эфиров (до 90%) достигнут нами только с N-диэтиламиноэтилхлоридом при применении в качестве растворителя изопропилового спирта. В случае взаимодействия кислоты с N-диметиламиноэтилхлоридом реакция протекает с худшим выходом.

Предварительные фармакологические испытания показали, что эти препараты оказывают стимулирующее действие на изолированное сердце животных.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение склареоловой кислоты (I)

20 г склареола растворили в смеси 240 мл ацетона и 80 мл воды. К охлажденному до 10° раствору добавляли по каплям раствор 35 г перманганата калия в 320 мл ацетона и 120 мл воды. Подачу окислителя регулировали так, чтобы температура реакционной смеси не была выше 12°. Окислитель израсходовался в течение 6 часов. После добавления окислителя раствор перемешивали еще 1 час при той же температуре. Затем раствор отфильтровали от двуокиси марганца и осадок на фильтре промыли 10%-ным раствором карбоната натрия. К ацетоновому раствору добавили 30 мл такого же 10%-ного раствора соды и отогнали ацетон. Водный остаток промывали эфиром от нейтральной фракции и объединили с содовыми растворами, которыми промывали двуокись марганца. Эти растворы подкислили 0,5 н. серной кислотой и экстрагировали выпавшую склареоловую кислоту эфиром. Эфирный раствор промыли водой, высушили и отогнали. Получено 13,9 г склареоловой кислоты, которая при смешивании с 20 мл петролейного эфира превращается в мелкий порошок. После кристаллизации из петролейного эфира т. пл. 153—154°, $[\alpha]_D - 1,3^\circ$ (в смеси хлороформ—метанол 5:2, $c=20$).

Найдено, %: С — 69,69; 69,81; Н — 10,40; 10,52.
Для $C_{16}H_{24}O_4$ вычислено, %: С — 69,93; Н — 10,43.

Взаимодействие натриевой соли склареоловой кислоты с N-алкиламиноэтилхлоридами

2,5 г склареоловой кислоты растворили в 15 мл метанола и добавили еще 5 мл метанола, в котором предварительно растворили 0,2 г металлического натрия. Затем отогнали метиловый спирт, к остатку добавили 20 мл толуола и 1,8 мл толуольного раствора диэтиламиноэтилхлорида ($T=0,61$). Смесь кипятили 4 часа с обратным холодильником. Студнеобразная масса постепенно растворяется в толуоле. Раствор отфильтровали от хлористого натрия, отогнали толуол, а остаток промывали два раза эфиром. К эфирному раствору по каплям добавляли эфир, насыщенный хлористым водородом. Выпавший осадок отделили от эфира декантацией, промыли абсолютным эфиром и кристаллизовали из смеси этилацетат—диоксан (9:1). Хлоргидрат N-диэтиламиноэтилсклареолата (II) выпадает в виде хлопьевидного осадка. Получено 2,3 г вещества с т. пл. 188—189° (с разложением).

Найдено, %: С — 65,19; 65,36; Н — 10,47; 10,44; N — 3,21; 3,15;
Cl — 7,86; 8,01.
Для $C_{25}H_{47}O_4N \cdot HCl$ вычислено, %: С — 65,00; Н — 10,40; N — 3,03; Cl — 7,69.

По такому же методу был получен хлоргидрат N-диметиламиноэтилсклареолата (III). Из 2 г склареоловой кислоты, 0,08 г металлического натрия и 1,5 мл диметиламиноэтилхлорида ($T=0,53$) получено 0,9 г хлоргидрата основания III. После кристаллизации из смеси этилацетат—диоксан т. пл. 178—180° (с разложением).

Найдено, %: С — 63,38; 63,45; Н — 10,23; 10,19; N — 3,41; 3,15;
Cl — 8,35; 8,29.
Для $C_{23}H_{43}O_4N \cdot HCl$ вычислено, %: С — 63,66; Н — 10,15; N — 3,23; Cl — 8,19.

Получение эфиров склареоловой кислоты взаимодействием ее солей с дибромэтаном

Реакция проводилась как с серебряной, так и с натриевой солью. В первом случае выходы эфиров были лучшими.

4 г склареоловой кислоты растворяли в водном аммиаке. К раствору прибавили 4 г азотнокислого серебра в 20 мл воды. Серебряную соль отфильтровали, промыли водой и высушили. Затем к этой соли прилили 40 мл дибромэтана и кипятили 2 часа с обратным холодильником. В осадок при кипячении выпало бромистое серебро. Осадок отделили фильтрованием, избыток дибромэтана отогнали, а остаток промыли 3 раза эфиром. После отгонки эфира получено 3,1 г маслянистой жидкости. Это вещество разделили на две части. К одной (1,7 г) добавили 5 мл диэтиламина и кипятили 1 час с обратным холодильником. К другой (1,4 г) прилили 6 мл метанола, насыщенного диметиламином при 0° и грели раствор в стальной бомбе при 50—55° в течение 2 часов. После отгонки растворителя и избытка реагентов экстрагировали эфиром растворимую часть. Эфирные растворы сушили и подкисляли эфиром, насыщенным хлористым водородом. Отделили выпавший объемистый осадок и кристаллизовали его из смеси этилацетат—диоксан (5:2). Получено 0,55 г хлоргидрата основания II с т. пл. 187—189° и 0,3 г хлоргидрата основания III с т. пл. 178—180°. Пробы смешения этих веществ с соответствующими эфирами, полученными первым методом, не дали депрессии температуры плавления. ИК-спектры этих веществ идентичны со спектрами соответствующих эфиров.

Взаимодействие склареоловой кислоты с N-диэтиламиноэтилхлоридом

1,5 г склареоловой кислоты растворили в 10 мл изопропилового спирта, к которому добавили 1,1 мл толуольного раствора диэтиламиноэтилхлорида ($T=0,61$). Раствор кипятили 2 часа с обратным холодильником. Спирт отогнали, а остаток два раза кристаллизовали из смеси этилацетата и диоксана. Получено 1,8 г хлоргидрата основания II с т. пл. 188—189°. Проба смешения с эфиром, полученным другими методами, не дает депрессии температуры плавления.

Основания, полученные из хлоргидратов обработкой 2%-ным раствором едкого натра, представляют собой жидкости желтого цвета. При перегонке в вакууме до 0,02 мм осмоляются.

ВЫВОДЫ

Проведена этерификация склареоловой кислоты диалкиламиноэтиламинами, получены аналоги природных алкалоидов рода эритрофлеума с вероятной физиологической активностью.

Лучшим методом получения таких эфиров является метод непосредственного взаимодействия кислоты с диалкиламиноэтилхлоридом в изопропиловом спирте.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Физер, М. Физер, Химия природных соединений. Фенантренового ряда, М. Госхимиздат, 1953.
2. Hans-G. Boit, Ergebnisse der Alkaloid Chemie bis 1960, Berlin, 1961.
3. L. Ruzicka, P. A. Platner, B. G. Engel, Helv. Chim. Acta, 27, 1553 (1944).
4. J. Hammouda, H. Pourrat, Egypt. Pharmac. Bull. Pharmac. Soc. Egypt. Sindic. Pharmac., 39, No 12, 69 (1957).
5. P. Šefčovič, K. Babor, V. Kaláč, Chemické Zvesti, 15, 554 (1961).
6. P. Šefčovič, K. Babor, V. Kaláč, L. Dúbravcová, Chemické Zvesti, 15, 725 (1961).
7. H. Horenstein, H. Pöhlike, Ber., 71, 1644 (1938).

Д. П. ПОПА, Г. В. ЛАЗУРЬЕВСКИЙ, А. Г. РУССО

СИНТЕЗЕ ПЕ БАЗА ДИТЕРПЕНОИЗИЛОР. VIII.
ОБЦИНЕРЯ УНОР АНАЛОЖЬ АЙ АЛКАЛОИЗИЛОР
ЕРИТРОФЛЕУМ

Резумат

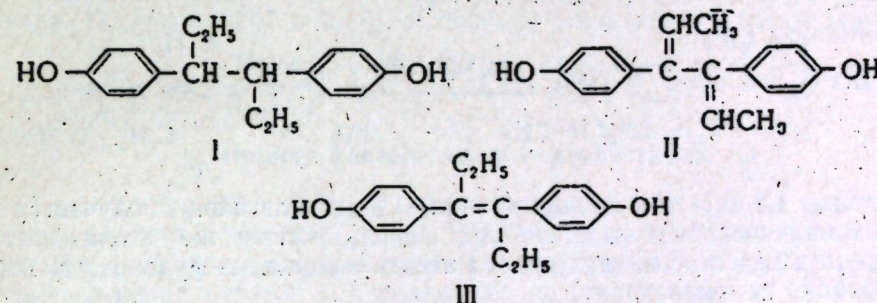
Прин естерификаря ачидулуй склареолик ку диалкиламиноетаноль ау фост обцинуць аналожь ай алкалоизилор натураль дин фамилия еритрофлеум, че поседэ о ьналтэ акциуне кардиотоникэ.

С'а арэат, кэ чя май бунэ методэ де обцинере а ачестор аминоестерь есте акциуня директэ а ачидулуй ку клорура диалкиламиноэтиликэ ьн медиул де изопропанол.

А. А. ШАМШУРИН, М. З. КРИМЕР, М. А. ЯМПОЛЬСКАЯ

СИНТЕЗЫ В ГРУППЕ СТИЛЬБЭСТРОЛА И ГЕКСЭСТРОЛА

Синтетические эстрогены группы стильбэстрола, такие как гексэстрол (I), диенэстрол (II) и особенно сам стильбэстрол (III), находят применение как стимуляторы роста в промышленном откорме сельскохозяйственных животных и птицы.



Имеются данные [1], что эти гормональные препараты проявляют многостороннее влияние на организм, и, по-видимому, эстрогенная активность как таковая не является решающей в стимулировании роста и развития молодых животных.

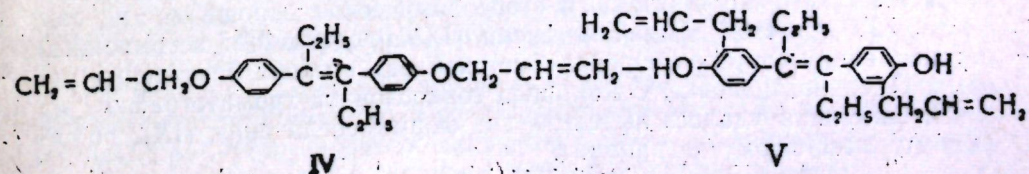
В литературе описан [2, 3] ряд различных 3,3'-замещенных в ароматическом ядре стильбэстролов и гексэстролов, которые в сто раз уступают по эстрогенной активности стильбэстролу, но в мобилизации энергии роста животного организма они показывают в полтора-два раза больший эффект, чем стильбэстрол.

Нам казалось интересным синтезировать эти и близкие к ним соединения, в частности 3,3'-диаллилстилбэстрол (V), чтобы в дальнейшем испытать их в животноводстве.

Превращение стильбэстрола в 3,3'-диаллилстилбэстрол было проведено в две стадии:

а) аллилирование стильбэстрола, которое осуществляется обычным способом;

б) перегруппировка аллилового эфира стильбэстрола (IV) в 3,3'-диаллилстилбэстрол (V) по Клайзену:

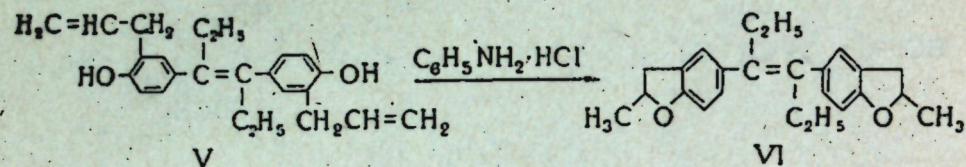


Клайзеновская перегруппировка первоначально проводилась по методике Кайзера и сотрудников [2] нагреванием аллилового эфира в диэтиламин в токе азота. Однако этот метод требует очень длительной и сложной очистки с помощью фракционной кристаллизации. Выход чистого продукта не превышает 30%.

Нами были испробованы различные методы очистки полученного продукта. Хроматография на окиси алюминия дает в результате очень чистый продукт, но с малым выходом. Попытки получить внутримолекулярные комплексы 3,3'-диаллилстильбэстрола с мочевиной и тиомочевиной не дали положительных результатов, т. е. не было возможности воспользоваться ими для выделения чистого соединения.

В конечном итоге, в стадии получения 3,3'-диаллилстильбэстрола была применена термическая перегруппировка, проводимая в запаянной ампуле при 220°. Этот простой метод уже после одной кристаллизации дает чистый продукт с выходом до 67%.

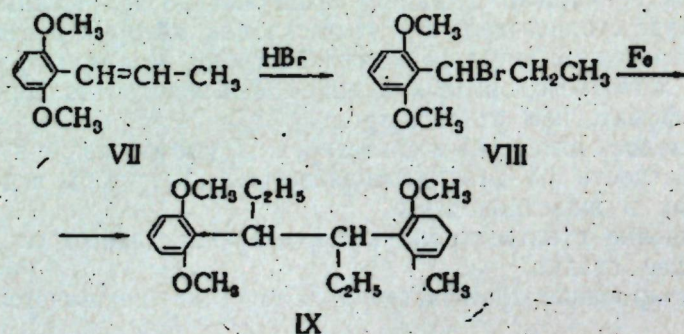
Дальнейшие превращения 3,3'-диаллилстильбэстрола заключались в получении производных, содержащих дигидрофурановый цикл. Было выяснено, что замыкание фуранового цикла в 3,3'-диаллилстильбэстроле в присутствии солянокислого анилина происходит по следующей схеме:



Однако 1,2-бис-(2'-метилкумаранил)-1,2-диэтилэтилен получается с очень незначительным выходом. При использовании же хлоргидрата пиридина в качестве циклизующего агента замыкание фуранового цикла вообще не происходит.

В ходе исследования нами был также получен еще не описанный пропаргиловый эфир стильбэстрола.

Из производных, близких к гексэстролу, нами был синтезирован 3,4-бис-(2',6'-диметоксифенил)-*n*-гексан. Схема его синтеза следующая:



Низкий выход 3,4-бис-(2',6'-диметоксифенил)-*n*-гексана можно объяснить пространственными затруднениями в реакционных центрах 2,6-диметокси- α -бромпропилбензола. В стереохимическом отношении и сам 3,4-бис-(2',6'-диметоксифенил)-*n*-гексан (IX) представляет несомненный интерес ввиду диортозамещения (метоксилов) в обоих бензольных ядрах к гексанной цепочке. С помощью тонкослойной хроматографии на окиси алюминия удалось выделить две формы соединения (IX), по-видимому, мезо-форму и рацемат.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного сырья был использован стильбэстрол, полученный по описанному способу [4].

Аллиловый эфир стильбэстрола

10 г стильбэстрола, 9,1 г бромистого аллила, 10,5 г прокаленного углекислого калия и 50 мл ацетона нагревают на водяной бане в течение 8 часов. Избыток неорганической соли растворяют в воде, аллиловый эфир стильбэстрола отфильтровывают, промывают водой и после кристаллизации из изоприлового спирта получают 10,9 г продукта (84% от теории). Т. пл. 91—92,5°.

3,3'-диаллилстильбэстрол

1 г аллилового эфира стильбэстрола запаивают в ампулу и нагревают на масляной бане при 220—230° в течение полутора часов. Образовавшийся блок размельчают и перекристаллизовывают из петролейного эфира. Получают 0,67 г (67% от теории) вещества с т. пл. 95,5—96,5°.

Найдено, %: C — 82,54; H — 8,23.

Для C₂₄H₂₄O₂ вычислено, %: C — 82,72; H — 8,10.

Пропаргиловый эфир стильбэстрола

1 г стильбэстрола, 0,55 г хлористого пропаргила и 5 мл метилэтилкетона кипятят в течение 7 часов. Реакционную массу охлаждают, экстрагируют эфиром, эфирный слой промывают водой и сушат поташом. Эфир отгоняют, остаток кристаллизуют из изопропилового спирта. Получают 0,2 г вещества с т. пл. 78—84°. Аналитический образец, перекристаллизованный из гексана, имеет т. пл. 86—87°.

Найдено, %: C — 83,39; H — 7,43.

Для C₂₄H₂₄O₂ вычислено, %: C — 83,68; H — 7,02.

1,2-бис-(2'-метилкумаранил)-1,2-диэтилэтилен

1 г 3,3'-диаллилстильбэстрола и 1,8 г хлоргидрата анилина нагревают в запаянной ампуле при 210—220° в течение 1 часа. Полученное вещество промывают водой, экстрагируют эфиром, эфирный слой промывают 10% щелочью, водой и разбавленной соляной кислотой. Эфир отгоняют и оставшийся не растворимый в щелочи продукт перекристаллизовывают из петролейного эфира. Получают желтые кристаллы с т. пл. 79—80°.

Найдено, %: C — 82,23; H — 8,16.

Для C₂₄H₂₈O₂ вычислено, %: C — 82,72; H — 8,10.

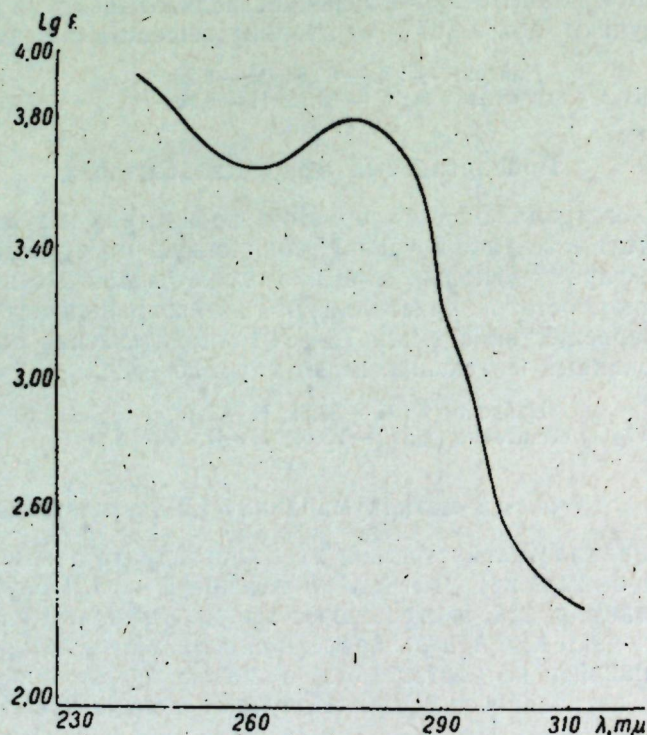
2,6-диметоксипропенилбензол (VII) был получен по известному в литературе способу [5].

2,6-диметокси- α -бромпропилбензол (VIII)

Раствор 1,7 г 2,6-диметоксипропенилбензола (VII) в 40 мл толуола при охлаждении смесью соли со льдом насыщают сухим бромистым водородом; полученную темную жидкость тщательно промывают ледяной водой, после чего цвет жидкости становится светло-розовым.

3,4-бис-(2',6'-диметоксифенил)-*n*-гексан (IX)

Полученный толуольный раствор добавляют по каплям к хорошо перемешиваемой и предварительно нагретой до 95—97° суспензии 3 г восстановленного водородом железного порошка в 50 мл воды. После каждого добавления наблюдается довольно бурная реакция, при этом большей части толуола дают испариться. В этой операции к толуольному раствору, содержащемуся в капельной воронке, которая присоединена к реакционной колбе, непосредственно добавляют несколько кусочков измельченного льда для того, чтобы предотвратить разложение бромидов, а также для возмещения воды, отгоняющейся с толуолом. Когда весь толуольный раствор добавлен (около 30—40 минут), реакционную смесь нагревают при 98—100° с обратным холодильником, при перемешивании в течение 3 часов. После охлаждения продукт экстрагируют эфиром, эфирный раствор промывают три раза водой, сушат безводным Na_2SO_4 , и эфир отгоняют. Получают 0,61 г маслянистого вещества.



УФ-спектр рацемического 3,4-бис-(2',6'-диметоксифенил)-*n*-гексана

Была проведена тонкослойная хроматография этого вещества. Для этого на стеклянную пластинку размером 8×30 см наслаивают окись алюминия (II активность) толщиной в 0,5 мм. Несколько капель раствора вещества в эфире наносят на линию, отстоящую на 1,5—2 см от края пластинки. Затем пластинку помещают в ванну со смесью растворителей бензол—петролейный эфир (1:1). Когда линия фронта продвинется на 24—27 см, прекращают хроматографирование и хроматограмму вы-

сушивают. Идентифицирование хроматограммы проводят в УФ-свете или парами йода. Обнаружено два пятна со значениями R_f 0,85 и 0,74. Полученный остаток кристаллизуют из этилового спирта. После трех перекристаллизаций выход мезо-3,4-бис-(2',6'-диметоксифенил)-*n*-гексана составил 0,15 г (≈9%). Т. пл. 48—49°; R_f 0,84 (определен вышеописанным методом).

Найдено, %: С — 73,86; Н — 8,51.
Для $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_4$ вычислено, %: С — 73,71; Н — 8,43.

После удаления этилового спирта из маточника оставшееся масло перегоняют в вакууме. При этом было выделено 0,23 г рацемического 3,4-бис-(2',6'-диметоксифенил)-*n*-гексана с т. кип. 73—74° при 2 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,5238; R_f 0,72 (определен вышеописанным методом).

Найдено, %: С — 73,56; Н — 8,31.
Для $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_4$ вычислено, %: С — 73,71; Н — 8,43.

Был снят УФ-спектр (см. рис.) рацемического 3,4-бис-(2',6'-диметоксифенил)-*n*-гексана. Спектр имеет полосу поглощения 275 мкм, характерную для эфиров фенолов.

ВЫВОДЫ

1. Осуществлен синтез ряда производных стильбэстрола, представляющих интерес как стимуляторы роста животных.
2. В стадии термической перегруппировки аллилового эфира стильбэстрола по Клайзену найдены условия, повышающие выход 3,3'-диаллилстильбэстрола и облегчающие получение чистого продукта.
3. Проведена циклизация 3,3'-диаллилстильбэстрола в дигидрофурановые производные.
4. Синтезирован пространственно затрудненный 3,4-бис-(2',6'-диметоксифенил)-*n*-гексан и тонкослойной хроматографией выделены его мезо- и рацемическая формы.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Kaiser, *Angew. Chem.*, 72, No 18, 715 (1960).
2. E. Kaiser, I. I. Svarz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 636 (1946).
3. E. Kaiser, I. I. Svarz, *Пат. США*, 2, 502, 324 (1950); *С. А.*, 44, 5912 (1950).
4. Донгорози, *Қыржа, Rev. Chim.* 6, No 11, 599 (1955).
5. А. А. Шамшури, *ЖОХ*, 14, вып 3, 212 (1944).

А. А. ШАМШУРИЧ, М. З. КРИМЕР, М. А. ЯМПОЛЬСКАЯ

СИНТЕЗЕ ҮН СЕРИЯ СТИЛБЕСТРОЛУЛУИ ШИ
ХЕКСЕСТРОЛУЛУИ

Резумат

С'а реализат синтеза уней серий де дериваць ай стилбестролулуй, каре презинтэ интерес ка стимуленць де крештере пентру лумя анималэ.

Ку целул ридикэрий рандаментулуй ши пурификэрий продуцулуй, ау фост гэсите кондицииле регрупэрий термиче (Клайзен) а етерулуй алилик а стилбестролулуй ын 3,3'-диалилстилбестролулуй ын продуший гидрофураничь.

А фост синтезат 3,4-бис-(2'6'-диметоксифенил)-н-гексанул, карактеризат прин дификултэць спациале. Прин метода хроматографикэ ын стратурь субцирь ау фост сепарате мезоформа ши форма рачемикэ а ачестуй продуц.

Г. Е. МУНТЯН, Г. В. ЛАЗУРЬЕВСКИЙ

ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТЕРПЕНОИДОВ,
ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ *SALVIA GLUTINOSA*

В литературе имеются некоторые данные о составе терпеноидов из диких и культивируемых видов шалфея. Лучше изучен культивируемый вид шалфея *Salvia sclarea* L., в котором кроме дитерпена склареола содержатся еще две пентациклические тритерпеновые (по-видимому, урсоловая и олеаноловая) кислоты [1].

Брискорну с сотрудниками [2] из *Salvia officinallis* кроме урсоловой и олеаноловой кислот удалось выделить их низкоплавкие эписмеры. Имеются также указания на присутствие урсоловой кислоты в некоторых других видах шалфея [3]. Однако детальное химическое изучение растений рода *Salvia* не проводилось.

Мы занимались изучением *Salvia glutinosa*, заготовленной в районе г. Ворохты Ивано-Франковской (б. Станиславской) области в конце августа 1961 г. Были собраны генеративные органы растения (цветы вместе с чашками). После высушивания на воздухе материал вначале экстрагировался петролейным эфиром при температуре 20—25° (выход 3,4%), затем метанолом (выход 0,9%). Петролейный эфир из экстракта был отогнан, и воскообразные вещества (около 1%) отделялись из метанольного раствора вымораживанием. Путем их хроматографической очистки на окиси алюминия (II активность) из петролейного элюата удалось получить наокозан ($C_{29}H_{60}$). После отделения воскообразных веществ остаток хроматографировался на окиси алюминия (II активность) и был разделен на кристаллическое вещество и жидкую фракцию. Кристаллическое вещество после перекристаллизации из ацетона идентифицировано как α -амирин, т. пл. 183—185°, $[\alpha]_D^{20} = +98$ ($CHCl_3$). При ацетилировании уксусным ангидридом в пиридине получен ацетил- α -амирин с т. пл. 220—225°.

Метанольный экстракт, состоящий преимущественно из кислых продуктов, был метилирован диазометаном. При этом получен метиловый эфир с т. пл. 175°, который восстановлением литийалюминийгидридом в диэтиловом эфире был переведен в уваол, что указывает на наличие в метанольном экстракте урсоловой кислоты. Т. пл. полученного уваола 222—226°, $[\alpha]_D^{20} = +85,5$ ($CHCl_3$). Диацетат уваола получен ацетилированием уксусным ангидридом в пиридине. Т. пл. 152—155°.

Известно [4], что метиловый эфир урсоловой кислоты кристаллизуется с одной молекулой воды и плавится при температуре 110°. Удалить кристаллизационную воду очень трудно.

При кристаллизации нашего метилового эфира урсоловой кислоты из водного этанола продукт плавился при температуре 110°. Образованием некоторых количеств гидрата можно объяснить отличие темпера-

тур плавления нашего метилового эфира (175°) от описанных в литературе (170°).

За ходом реакции ацетилирования, восстановления и за степенью очистки веществ следили при помощи хроматографии на пластинках с тонким слоем окиси алюминия. Растворитель — смесь бензола и метанола (9:1), проявитель — пары йода.

Полученные вещества анализировались на содержание углерода и водорода. Данные анализа подтверждают суммарные формулы.

Физические константы веществ, выделенных из *Salvia glutinosa*

Название вещества и суммарная формула	Т. пл., °C		[α] _D ²⁰ в СНСl ₃		Ссылка на литературный источник
	наши данные	литературные данные	наши данные	литературные данные	
Нонакозан C ₂₉ H ₆₀	64	63,6—64,1			[7]
α-Амирин C ₃₀ H ₅₀ O	183—185	186,5—187	+98	+91,4	[5]
Ацетил-α-амирин C ₃₂ H ₅₂ O ₂	220—225	227	+80	+77	[5,8]
Метилловый эфир урсоловой кислоты C ₃₁ H ₅₀ O ₃	175	170,5—171,5	+65	+58	[8,6]
Метилловый эфир урсоловой кислоты, гидрат C ₃₁ H ₅₀ O ₃ ·H ₂ O	110	110			[4]
Уваол C ₃₀ H ₅₀ O ₂	222—226	223 (233)	+85,5	+74,4	[8,5]
Диацетат уваола C ₃₄ H ₅₄ O ₄	152—155	153,6—154,6 (157—159)			[8,5]

ВЫВОДЫ

Из *Salvia glutinosa* экстракцией петролейным эфиром выделен три-терпеновый спирт α-амирин и углеводород нонакозан; экстракцией метанолом получена урсоловая кислота.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. J. Nicolas, J. Amer. Pharmac. Assos. Scient. Ed., 47, 731 (1958).
2. C. H. Briescorn, R. Weskamp, Pharmac. Acta. Helv., 35, 183 (1960).
3. H. Pourrat, J. Le Men Ann. Pharmac. Franc., 11, 190 (1953).
4. Sando, J. Biol. Chem., 56, 457 (1923).
5. J. Simonsen, The Terpenes, 4, Cambridge University Press, 1957.
6. J. Simonsen, The Terpenes, 5, Cambridge University Press, 1957.
7. Словарь органических соединений, т. 3, М., ИЛ, 1949, стр. 284.
8. D. L. White, M. Sc. D. Phil, Rev. pure and app. chem, 6, 191, (1956).

Г. Е. МУНТЯН, Г. В. ЛАЗУРЬЕВСКИЙ

КАРАКТЕРИСТИКА КИМИКЭ А ТЕРПЕНОИЗИЛОР ЕКСТРАШЬ ДИН *SALVIA GLUTINOSA*

Резумат

Флориле ымпреунэ ку каличул ау фост екстрасе ку етер петролик, апои ку алкоол метилик.

Етерул петролик дин екстракт а фост дистилат ши субстанцеле ку аспект де чарэ ау фост деспэрците дин солуция алкоолулуй прии супунере ла ынгецаре. Прии кромаре с'а фэкут курэциря де аксизь де алуминниу ши с'а обцинут нонакозанул (C₂₉H₆₀). Сепарынд субстанце ку аспект де чарэ, рестул а фост кроматографият пе оксид де алуминниу ши ын ачест каз с'а обцинут α-амирина.

Екстрактул метанолик а фост метилат ку диазометан. Прии редуче-ря продусулуй, обцинут ку литиуалуминниугидридул с'а обцинут уваолул, чея че индикэ, кэ ын екстрактул метанолик се концине ачидул урсолик.

Мерсул реакцилор ши градул курэцирий субстанцелор ера урмэрит ку ажуторул кроматографияей пе плэчь ку ун страт субцире де оксид де алуминниу.

Л. Л. СИМОНОВА, Е. В. ЗОБОВ.

ОТВЕРДИТЕЛЬ ДЛЯ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ НА БАЗЕ ЭПОКСИДИРОВАННОГО ФУРИЛОЛЕАТА

Сочетание высокой механической прочности эпоксидных смол с хорошей адгезией, химической стойкостью, отсутствием усадки при отверждении и способностью переходить в неплавкое и нерастворимое состояние как на холоду, так и при нагревании привели к широкому использованию их в современной технике.

Отверждение эпоксидных смол осуществляется ангидридами двухосновных кислот и полиаминами, иногда в качестве отвердителя удобно применять продукт взаимодействия аминов с эпоксидными, так называемые аддукты [1]. Особый интерес представляет способ отверждения эпоксидных смол с помощью полиаминов. Путем подбора соответствующих полуфункциональных соединений эпоксидов и полиаминов получают реакционноспособные лаки, наносимые на любой материал, отверждающиеся при комнатной температуре и образующие покрытия, стойкие к царапанию и действию химических реагентов. Отвержденная смола представляет собой высокомолекулярные полиоксиамины. При отверждении эпоксидных соединений полиаминами не образуются продуктов распада, поэтому наряду с другими преимуществами покрытия на основе эпоксидных соединений отличаются малой пористостью.

Отверждение эпоксидных соединений проходит в присутствии определенного стехиометрического соотношения количества полиаминов, нарушение которого ведет к ухудшению свойств отвержденного материала. При избытке полиамина процесс отверждения ускоряется, но избыточное количество отвердителя остается в материале после отверждения и ухудшает его свойства (снижает стойкость к действию воды, солей, кислот). «Жизнеспособность» эпоксидных соединений с полиаминным отвердителем невелика — от 10—12 часов при комнатной температуре до 15—20 минут при повышенной.

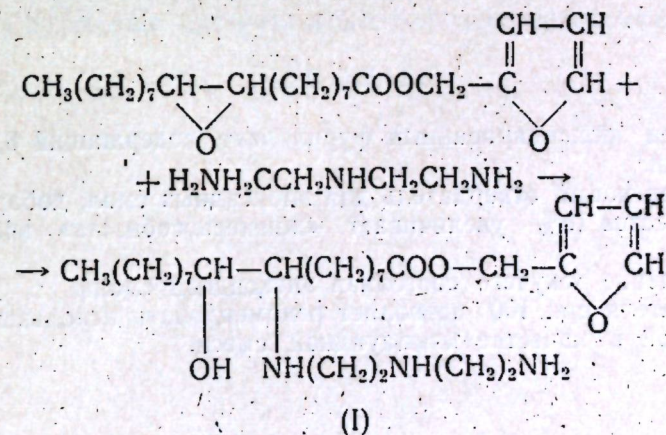
Нас заинтересовал вопрос получения отвердителя для эпоксидных соединений, увеличивающего их «жизнеспособность». В литературе имеются указания на использование в качестве таких отвердителей полиамидных смол, известных в США и Англии под названием «версамидов».

Нами синтезирован отвердитель для эпоксидных соединений, представляющий продукт реакции эпоксидированного фурилолеата с диэтилентриамином. У этого продукта значительно ниже аминное число, чем у диэтилентриамин, что позволяет варьировать в большем интервале количеством отвердителя. Как известно, фуриловые смолы обладают высокой химической стойкостью. Остаток фурилового спирта введен в молекулу отвердителя из расчета того, что при высокой температуре произойдет раскрытие фуранового цикла с образованием трехмерной структуры. Это должно было, по нашим предположениям, улучшить химическую стойкость отвержденного эпоксидного соединения.

Фурилолеат был получен через алкоголь фурилового спирта и метилолеат [2] с выходом 60%. Фурилолеат — вязкая жидкость желтого цвета, n_D при 30° 1,4662 (по литературным данным 1,4681), $M_{R_{\text{выч}}}$ 108,1 (108,11 найд.), числа омыления 154—156 (теоретические 154), йодные числа, определенные по методу Вабурна [3], равны 175 (теоретические 168—173).

Полученный фурилолеат эпоксидировали по методу Гриспана и Голла [4]. К 1 молю бензольного раствора фурилового эфира оленовой кислоты добавляли 0,5 моля ледяной уксусной кислоты и несколько капель 50%-ной серной кислоты, затем медленно добавляли 0,5 моля 55%-ной перекиси водорода. Температура реакционной смеси все время поддерживается 60°. Контроль реакции проводили по изменению йодных чисел, определяемых по методу Вабурна. Этот метод дает в присутствии эпоксидных групп более точные результаты. Максимальное время проведения реакции — 6 часов, после чего йодное число не изменяется. Полученный эпоксидированный фурилолеат содержит 8,4% эпоксидных групп (теоретических 11% из расчета, что молекулярный вес эпоксидной группы 42). Далее проводили реакцию эпоксидированного фурилолеата с диэтилентриамином.

Диэтилентриамин был выделен из технического полиэтиленполиамин вакуумной дистилляцией с аминным числом 930. В колбе с мешалкой смешивается 1 моль эпоксидированного фурилолеата с 2 молями диэтилентриамин. Реакция идет с выделением тепла. Перемешивание на холоду ведется в течение 2 часов. Затем под вакуумом проводится очистка полученного продукта. При давлении 5—6 мм рт. ст. из реакционной среды выделяется непрореагировавший диэтилентриамин (половина взятого количества). Никаких других побочных продуктов не выделено. Реакция идет по следующей предполагаемой схеме.



Полученное вещество темно-вишневого цвета, n_D^{20} равно 1,5075, аминное число 280—300, относительная вязкость 5%-ного раствора в метаноле, определенная по вискозиметру Пинкевича, равна 0,8.

Проведены исследования со смолой ЭД-5, отвержденной полиамином и полученным отвердителем (I) при 100° в течение 24 часов. Установлено, что введение 10% отвердителя (I) в смеси с полиамином увеличивает жизнеспособность смолы. При 100° смола ЭД-5 с 5% полиамином и 10% отвердителя (I) в течение 2 часов остается в текучем состоянии.

Прочность клеевого соединения из смолы ЭД-5 с 5% полиамином и 10% отвердителя (I) значительно лучше (180—185 кг/см²), чем смолы ЭД-5 с 6% полиамином (100—120 кг/см²).

Проведено исследование по сравнительной химстойкости смолы ЭД-5, отвержденной 6% полиамином и 60% отвердителя (I), в концентрированной соляной кислоте, в 20%-ном растворе серной кислоты, 40%-ном растворе едкого натра и ацетоне. В этих средах отвержденные продукты находились в течение 3 часов при 100°. Результаты приведены в таблице.

Отвердитель	Агрессивные среды			
	HCl	H ₂ SO ₄	NaOH	Ацетон
6% полиамина	Химическая стойкость в %			
	1,5	0,8	0,0	Продукт раскрошился
60% отвердителя	3,8	5,9	0,0	1,98

В кислотах и щелочи ЭД-5 с отвердителем (I) ведет себя не хуже, чем ЭД-5 с полиамином. В ацетоне значительно более устойчив продукт, отвержденный отвердителем (I). Таким образом, введение фуранового цикла в молекулу эпоксидного соединения приводит к образованию трехмерной структуры при температуре отверждения, чем и объясняется повышенная химическая стойкость в ацетоне.

Пленки из ЭД-5 с отвердителем (I) прозрачны. Испытания на твердость пленки проведены по ГОСТу 5233-50 на маятниковом приборе. Твердость пленки ЭД-5 с полиамином и ЭД-5 с отвердителем (I) равна 0,9.

ВЫВОДЫ

1. Получен эпоксидированный фурилолеат, содержащий 8,4% эпоксидных групп.
2. Получен новый отвердитель для эпоксидных смол, добавка которого в количестве 10% увеличивает «жизнеспособность» эпоксидных смол.
3. Сохранение текучего состояния эпоксидной смолы с добавкой 10% отвердителя при 100° позволяет рекомендовать использовать ее с этой добавкой в качестве компаундной смеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. А. Кардашов, Эпоксидные смолы, М., 1959, стр. 10.
2. Swern, G. Am. Chem. Soc., 69, 2439 (1947).
3. J. D. von Mikusch and Charles Frazier, Ind. Engng. Chem. 13, 11, 782—789 (1941).
4. Ing. Eng. Chem., 147—148 (1955).

Л. Л. СИМОНОВА, Е. В. ЗОБОВ

УН АЖЕНТ ДЕ СОЛИДИФИКАРЕ А РЭШИНИЛОР ЕПОКСИДИЧЕ ПЕ БАЗА ФУРИЛОЛЕАТУЛУЙ ЕПОКСИДАТ

Резумат

Артиколул тратязэ обцинеря ажентулуй ноу де солидификаре а рэшинилор епоксидиче — фурилолеатулуй епоксидат пе база алкооулуй фурилик ши метилолеатулуй. Обцинут дупэ метода луй Гринспан—Голл (8,4% групе епоксидиче), ажентул ноу презинтэ продусул реакцией динтре фурилолеатул епоксидат ши диэтиленстриаминэ.

Ла о температурэ ридикатэ аженций де солидификаре куноскуць акционязэ ын мод обшнуит песте 15—20 де минуте. Дакэ ын рэшина ЭД-5 (ку 5% полиаминэ ши 10% а ажентулуй ноу де солидификаре) се ынтродук 10% а ажентулуй обцинут де ной, атуич еа, ла температура де 100°С, рэмыне ын старе ликидэ тимп де 2 оре, чея че пермите ка рэшина датэ сэ фие ынтребуинцатэ ын практикэ. Ынтродучеря чиклулуй фурилик ын молекула компусулуй епоксидик ый мэреште стабилитатя кимикэ фацэ де ачетонэ, даторитэ формэрий тридименсионале.

Я. С. ФЕЛЬДМАН, В. И. БОДИУ

ПУЛЬСПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФУРФУРОЛА В ФУРФУРОЛЬНО-МОЧЕВИННЫХ СМОЛАХ

Расширение производства фурфурола в СССР и его использование для получения полупродуктов и разных ценных смол ставит перед химиком-аналитиком все новые задачи, решение которых невозможно без быстрых и точных методов анализа.

Из-за отсутствия быстрого и точного метода анализа заводские лаборатории еще широко применяют весовой и объемный методы определения фурфурола при помощи 2,4-динитрофенилгидразина и барбитуровой кислоты. Недостатки этих методов общеизвестны [1].

Наиболее быстрым и надежным методом является классический полярографический метод, однако его с успехом можно применять только при концентрациях более $5 \cdot 10^{-4}$ М [2]. Описанные в литературе фурфуролитовый и фотоколориметрический методы только частично отвечают требованиям заводских лабораторий [3, 4].

Предлагаемый нами пульсполярографический метод для анализа фурфурола обладает большой точностью, воспроизводимостью и избирательной способностью. Пульсполярографический метод дает возможность определять фурфурол в водных растворах при концентрациях порядка $3 \cdot 10^{-6}$ М.

Методика определения фурфурола в фурфурольно-мочевинных смолах

10—15 г фурфурольно-мочевинной смолы измельчаются и растираются в порошок, после чего заливаются 25 мл ацетона или воды, и растворы оставляются на 1—2 часа для полной экстракции фурфурола из смолы. В случае кислой реакции экстракта необходимо его нейтрализовать до рН 7,5—8,0. Небольшое количество экстракта (0,5—1,0 мл) в зависимости от концентрации фурфурола вносится в мерную колбу на 25 мл и доливается фоном до метки.

Хорошие результаты были получены на фоне 1 М раствора КС1 и на буферных растворах Бриттона—Робинсона с рН 7,5—8,0.

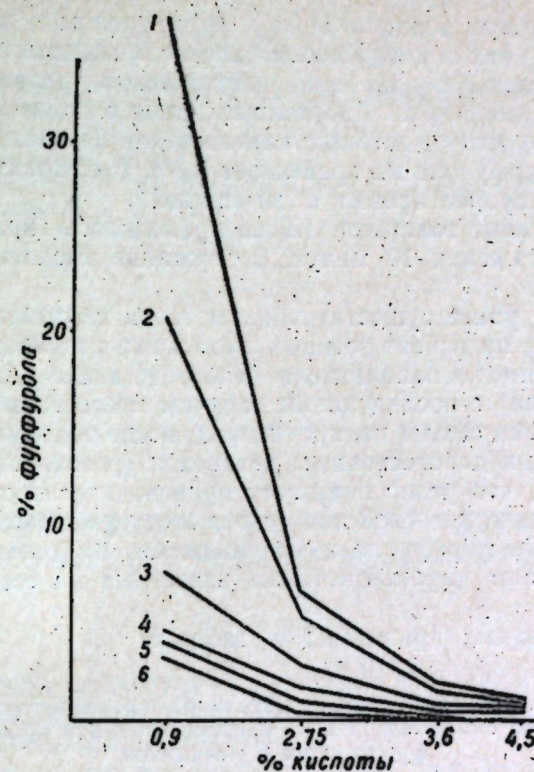
Полученный таким образом раствор полярографируется от —1,2 до —1,7 в относительно ртутного дна. Количество фурфурола определяется методом добавок.

Методика разрабатывалась на полярографе отечественной конструкции КАП-225-у.

Вышеуказанная методика дала возможность следить за кинетикой процесса поликонденсации фурфурола с мочевиной в различных условиях.

Исследование фурфурольно-мочевинных смол

Фурфурольно-мочевинные смолы изучены мало. С этой целью нами была поставлена работа по исследованию процесса поликонденсации фурфурола с мочевиной в различных условиях, в зависимости от степени кислотности раствора, времени и температуры. Цифровые данные приведены в табл. 1 и представлены графически на рисунке.



Содержание фурфурола в фурфурольно-мочевинных смолах:

1 — при 150° через 2 часа; 2 — при 100° через 2 часа;
3 — при 50° через 2 часа; 4 — при 50° через 4 часа;
5 — при 50° через 6 часов; 6 — при 50° через 24 часа

На основе экспериментальных данных можно сказать, что практически весь фурфурол вступает в реакцию с мочевиной при 50°C после 2 часов при 3—4%-ном содержании кислоты.

Таблица 1

Количество кислоты, %	Температура, °C	Время, час	Найдено фурфурола, %	Количество кислоты, %	Температура, °C	Время, час	Найдено фурфурола, %
0,9	50	2	7,7	0,9	50	24	2,97
2,75	50	2	2,54	2,75	50	24	0,06
3,6	50	2	0,46	3,6	50	24	0,022
4,5	50	2	0,52	4,5	50	24	0,027
0,9	50	4	4,55	0,9	100	2	21
2,75	50	4	1,36	2,75	100	2	6,4
3,6	50	4	0,20	3,6	100	2	1,38
4,5	50	4	0,16	4,5	100	2	0,31
0,9	50	6	4,08	0,9	150	2	37,5
2,75	50	6	0,76	2,75	150	2	6,6
3,6	50	6	0,98	3,6	150	2	1,7
4,5	50	6	0,08	4,5	150	2	0,87

Большая скорость реакции между фурфуролом и мочевиной при низких температурах и кислотности дала возможность применить фурфурольно-мочевинные смолы для изготовления древесностружечных плит, широко применяемых в настоящее время в производстве.

Анализ фурфуrolа в готовых плитах после 24 часов показал, что концентрация фурфуrolа не превышает 0,3%, т. е. практически фурфуrol полностью прореагировал с мочевиной.

Прессование плит толщиной 10 мм проводилось при температуре 80—100° на протяжении 10 минут. Содержание кислоты в плитах составляло 3—4%.

В отличие от ранее существующих методов изготовления древесностружечных плит на основе готовых смол нами разработан способ, основанный на пропитке наполнителя непосредственно реагентами (фурфуrol и мочевина) с последующим горячим прессованием. Это исключает процесс варки смолы на протяжении нескольких часов, необходимость специальных дорогостоящих установок (реакторов), увеличивает оборот-пресс-час, что резко повышает производительность.

Физико-механические свойства древесностружечных плит, изготовленных на основе фурфуrolа и мочевины без предварительной варки смолы, не уступают характеристикам известных на сегодняшний день плит.

Цифровые данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты физико-механических испытаний древесностружечных плит, изготовленных на смоле МФ 17 и на непосредственной пропитке стружек фурфуrolом и мочевиной

Время выдержки пресс-мин/мм	Физико-механические свойства плит											
	об. вес, г/см ³		предел прочности изгиба кг/см ²		водопоглощение				набухание			
	МФ-17	ФМ	МФ-17	ФМ	2 часа		24 часа		3 часа		24 часа	
					МФ-17	ФМ	МФ-17	ФМ	МФ-17	ФМ	МФ-17	ФМ
1	0,66	0,68	120	136	65	40	75	60	21	15	24	18

Примечание. Плиты изготовлены из еловой стружки при расходе смолы в количестве 8% сухого наполнителя.

Как видно из табл. 2, древесностружечные плиты, изготовленные по методу пропитки стружек фурфуrolом и мочевиным раствором с последующим горячим прессованием, обладают повышенными физико-механическими свойствами.

ВЫВОДЫ

1. Разработана методика определения фурфуrolа в фурфурольно-мочевинных смолах.

2. Изучена кинетика поликонденсации фурфуrolа с мочевиной в зависимости от кислотности раствора, времени и температуры.

3. Изучен метод изготовления древесностружечных плит пропиткой стружек фурфуrolом и мочевиным раствором с последующим горячим прессованием.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Шиманская, В. А. Славинская, Аналитическое определение фурфуrolа, Рига, Изд-во АН Латв. ССР, 1961.
2. Т. А. Крюкова, С. И. Сняжкова, Т. В. Арфьева, Пульсполарографический анализ, М., Химиздат, 1959.
3. А. С. Масленников, Г. Н. Попрываева, Гидролизная и лесохимическая промышленность, № 3, 15 (1961).
4. Ю. Ю. Лурье, В. А. Попова, Завод. лаб., № 3, 281 (1962).

Я. С. ФЕЛДМАН, В. И. БОДЮ

МЕТОДА ПУЛСПОЛАРОГРАФИКЭ ДЕ ДЕТЕРМИНАРЕ А ФУРФУРОЛУЛУЙ ЫН РЭШИНА ДЕ ФУРФУРОЛ ШИ УРЕЕ

Резумат

Пентру студияря прочесулуй де конденсаре динтре фурфуrol шии урее а фост фолоситэ метода пулсполарографикэ де контрол, ка уна дин челе май рапиде ши пречисе методе.

С'а стабилит, кэ ла температура де 50° ши ла о ачидитате де 3—4% ын тимп де 24 оре фурфуrolул реакционязэ комплект ку урея.

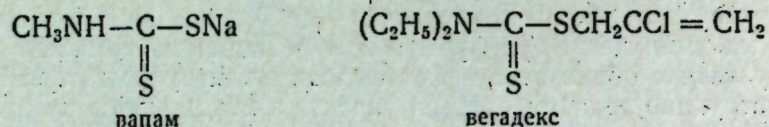
Резултателе обцинуте ау фост фолосите пентру прегэтиря плителор де конструкции прин аместекаря директэ а мономерилор ку ругуметурэ де лемн. Даторитэ ачестуй фапт, се ексCLUDE прочесул ынделунгат де фербере а рэшиней требунчоасе пентру прегэтиря плителор де конструкции.

С'ау студият унеле ынсуширь физиче ши механиче але материалелор обцинуте прин пресаря директэ а ругуметурий де лемн ку мономерий менционаць.

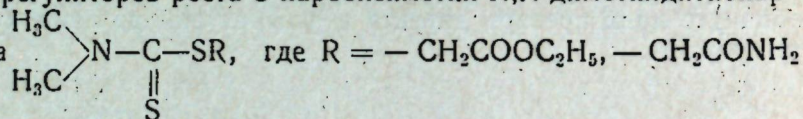
А. А. ШАМШУРИН, М. З. КРИМЕР

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ S-ПРОИЗВОДНЫХ N,N-ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТА

Для борьбы с болезнями вегетирующих растений наибольшее практическое значение из современных фунгицидов получили дитиокарбаматы. Из них прежде всего необходимо назвать соли диалкилпроизводных дитиокарбаминовой кислоты, например фербам, и алкилен-бис-дитиокарбаминовой кислоты — набам, циниб, манеб и др. Кроме фунгицидов, среди дитиокарбаматов открыты и хозяйственно ценные гербициды, как, например, N-метилдитиокарбамат натрия (вапам) и 2-хлораллил-N,N-диэтилдитиокарбамат, или вегадекс. Получены и другие интересные для сельского хозяйства дитиокарбаматы, которые находятся на различных стадиях внедрения их в практику:



Эти результаты стимулируют дальнейшие поиски биологически активных соединений в ряду дитиокарбаматов. Изучалась, например, активность как регуляторов роста S-карбоксиметил-N,N-диметилдитиокарбаматов типа



и др. [1].

Ввиду реакционной способности одновалентных солей алкилдитиокарбаматов нас интересовало получение и других S-производных последних.

В настоящем сообщении описан синтез S-замещенных N,N-диэтилдитиокарбамата, проведенный взаимодействием соответствующих галогенпроизводных на натриевую соль N,N-диэтилдитиокарбаминовой кислоты. В выборе галогенпроизводных мы руководствовались соображениями не только о их химической, но и возможной биологической активности остатков при вступлении в молекулу дитиокарбамата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе применялись четыре метода реакций.

Метод А. Метод заключается в простом нагревании реактивов в этиловом спирте в соответствующий промежуток времени.

Пример. N,N-диэтилдитиокарбамат натрия (4,28 г; 0,025 моля), эпихлоргидрин (2,32 г; 0,25 моля) и 50 мл этилового спирта загружа-

Название соединения и химическая формула	Метод реакции	Время, час	Температура кипения, °С, или т.т., или температура плавления, °С	n_D		d_{20}^{20}	Выход, %	Данные анализа, %	
				t, °С	n_D			найдено	вычислено
Метилэтиленоксид N,N-диэтилдитиокарбамат (C ₂ H ₅) ₂ NC(S)S-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ ...	А	2	132—134/4	17	1,5432	1,134	57,7	6,77	6,82
S-Метилформ нат. N,N-диэтилдитиокарбамата (C ₂ H ₅) ₂ NC(S)S-OCO-CH ₃ ...	Б	1	110—111/2	17	1,5770	1,057	61,2	6,83	6,75
S-Этилформат N,N-диэтилдитиокарбамата (C ₂ H ₅) ₂ NC(S)S-OCO-C ₂ H ₅ ...	В	23	139—141/6	18	1,5465	1,068	57,8	6,47	6,33
н-Децил-N,N-диэтилдитиокарбамат (C ₂ H ₅) ₂ NC(S)S-CH ₂ -(CH ₂) ₈ -CH ₃	А	3	156—157/1	18	1,5240	0,984	62,2	4,86	4,84
Диоксан-2,3-бис-N,N-диэтилдитиокарбамат O-S-C(S)-N(C ₂ H ₅) ₂ O-S-C(S)-N(C ₂ H ₅) ₂	В	26	126—129 (на толуола)	—	—	—	48,6	7,40	7,32
н-Гексил-N,N-диэтилдитиокарбамат (C ₂ H ₅) ₂ NC(S)S-CH ₂ -(CH ₂) ₄ -CH ₃	А	6	150—151/3	18	1,5410	0,976	63,7	6,13	6,01
н-Нонил-N,N-диэтилдитиокарбамат (C ₂ H ₅) ₂ NC(S)S-CH ₂ -(CH ₂) ₇ -CH ₃	А	5	187—189/2	18	1,5290	0,973	65,3	5,01	5,08
1-Хлор-β-оксипропил-N,N-диэтилдитиокарбамат (C ₂ H ₅) ₂ NC(S)S-CH ₂ CH(OH)-CH ₂ Cl	А	4	145—147/6	20	1,5450	1,121	53,6	5,87	5,79
Ацетонил-N,N-диэтилдитиокарбамат (C ₂ H ₅) ₂ NC(S)S-CH ₂ COCH ₃	А	4	124—127/2	20	1,5385	1,116	64,3	6,92	6,81
Пропаргил-N,N-диэтилдитиокарбамат (C ₂ H ₅) ₂ NC(S)S-CH ₂ C≡CH	Г	27	—	25	1,5890	1,091	58,6	7,55	7,47
Метилэтиленоксид-N,N-диэтилдитиокарбамат (C ₂ H ₅) ₂ NC(S)S-CH ₂ CH ₂ -CH ₂ -S	Г	20	—	17	1,5765	1,118	75,9	6,49	6,33

лись в колбу, снабженную обратным холодильником. Смесь нагревали на водяной бане в течение двух часов (при этом появлялся резкий чесночный запах). После охлаждения реакционной смеси выпавшую соль отфильтровывали, этиловый спирт отгоняли. Полученный остаток перенесли в эфир, эфирный раствор промыли два раза водой и сушили сульфатом натрия. После отгонки эфира остаток перегоняли в вакууме. Выход 2,71 г (57,7%).

Метод Б. Этот метод отличается от метода А тем, что растворителем служил сухой ацетон.

Метод В. По данному методу реакции проводились также в среде абсолютного ацетона, но при комнатной температуре.

Метод Г. С помощью этого метода были проведены две реакции.

Пример. N,N-диэтилдитиокарбамат натрия (8,56 г; 0,05 моля) растворили в 60 мл диметилформамида, добавили хлористого пропаргила (3,74 г; 0,05 моля) и оставили стоять на сутки при комнатной температуре. Затем полученный раствор вылили в 500 мл воды и отделили органическую часть. Сушили плавным CaCl_2 , отфильтровали и очищали хроматографически на колонке с Al_2O_3 (II активность). Получили 6,3 г (67,2%).

Химический состав и характеристика полученных соединений приводятся в таблице.

ВЫВОДЫ

1. Осуществлен синтез новых S-производных N,N-диэтилдитиокарбаматов.
2. Соединения получены действием на натриевую соль N,N-диэтилдитиокарбамата соответствующих галогенпроизводных в среде абсолютного спирта, ацетона или диметилформамида в определенных температурных условиях.
3. Методы получения, аналитические данные и физико-химические константы полученных соединений сведены в таблицу.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. W. Pluijgers, G. I. M. Kerk, Van Der Recueil trav. chim., 80, n° 9, 1089 (1961).

А. А. ШАМШУРИН, М. З. КРИМЕР

СИНТЕЗА УНОР S-ДЕРИВАЦЬ АЙ N,N-ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТУЛУИ

Резумат

С'а реализат синтеза ноилор S-дериваць ай N,N-диэтилдитиокарбаматулуй. Субстанцеле менционате ау фост обцинуте при акциуня компушилор халоженаць асупра сэрий де содиу а N,N-диэтилдитиокарбаматулуй ын медиу ачетоней, диметилформамидей сау ал алкоолулуй абсолут ын анумите кондичий де ынкэлзире.

Методеле де обцинере, дателе аналитиче ши константеле физико-химиче але ноилор дериваць се презентэ ын табела де тотализаре.

СОДЕРЖАНИЕ

Н. Н. Проскина. Соединения трехвалентного кобальта с 1,10-фенантролином	3
В. Н. Шафранский. Комплексные соединения трехвалентного кобальта с диметилглиоксимом и тиокарбамидом	11
И. Б. Берсукер, Б. Г. Вехтер, Ю. Г. Титова. Эффект инверсионного расщепления для тетраэдрических комплексов переходных металлов	16
Ю. С. Ляликов, Р. М. Новик, Ш. Е. Вассерштейн. Полярографическое определение некоторых катионов на фоне расплавленного формата аммония	22
Ю. С. Ляликов, Р. М. Новик, Л. Г. Кириак. Поведение твердых электродов при полярографировании	28
О. М. Мухамедназарова. Влияние вязкости и температуры на диффузионные токи некоторых ионов в анодной области на вращающемся микродисковом электроде	36
И. И. Ватаман, В. М. Ропот. Кривые сила тока — время и их использование для аналитической характеристики поверхностноактивных веществ	43
Ю. С. Ляликов, Е. Г. Чикрызова, О. М. Мухамедназарова. Полярографическое определение валового марганца в почвах	50
В. А. Хоменко, Е. Г. Чикрызова. Потенциометрическое титрование некоторых фенолов бромат-бромидом	56
А. А. Подоленко. Потенциометрический метод анализа нитрозо- и азосоединений	63
Л. А. Салей, Г. В. Лазурьевский, Д. П. Попа. Инфракрасные спектры некоторых производных дитерпенов ряда склареола	69
✓ П. Ф. Влад. Пластиночная хроматография некоторых дитерпеновых соединений	74
✓ А. А. Семенов, П. Ф. Влад. Тонкослойная хроматография на микропластинках с незакрепленной окисью алюминия	80
✓ Д. П. Попа, А. Г. Руссо. Бумажная хроматография амиотерпеноидов	82
А. А. Семенов, И. В. Терентьева. Синтез α-бутилтриптамина	84
Д. П. Попа, Г. В. Лазурьевский, А. Г. Руссо. Синтезы на основе дитерпеноидов. VIII. Получение аналогов алкалоидов эритрофлеума	86
А. А. Шамшурин, М. З. Кример, М. А. Ямпольская. Синтезы в группе стильбэстрола и гексэстрола	91
Г. Е. Мунтян, Г. В. Лазурьевский. Химическое изучение терпеноидов, выделенных из <i>Salvia glutinosa</i>	97
Л. Л. Симонова, Е. В. Зобов. Отвердитель для эпоксидных смол на базе эпоксидированного фурилолеата	100
Я. С. Фельдман, В. И. Бодю. Пульсополярографический метод определения фурфурола в фурфурольно-мочевинных смолах	104
А. А. Шамшурин, М. З. Кример. Синтез некоторых S-производных N,N-диэтилдитиокарбамата	108

ИЗВЕСТИЯ АН МССР № 9

Редактор *Л. Мальцева*
Художественный редактор *В. Роман*
Технический редактор *Н. Попеску*
Корректор *В. Стрельцов*

Сдано в набор 26/VII-1963. Подписано к печати 15/IV 1964.
Формат бумаги 70×1081/16. Печатных листов 9,80. Уч.-изд.
листов 7,16. Тираж 500 АБ03297. Цена 45 коп. Заказ № 1888.

Государственное издательство «Карта Молдовеняск»
Кишинев, ул. Жуковского 44.

Полиграфкомбинат,
Кишинев, Госпитальная, 32.