

7-158
МОЛДАВСКИЙ ФИЛИАЛ АКАДЕМИИ НАУК СССР

ИЗВЕСТИЯ
МОЛДАВСКОГО ФИЛИАЛА
АКАДЕМИИ НАУК СССР

№ 12 (78)

ИЗДАТЕЛЬСТВО „ШТИНЦА“
КИШИНЕВ • 1960

МОЛДАВСКИЙ ФИЛИАЛ АКАДЕМИИ НАУК СССР

ИЗВЕСТИЯ
МОЛДАВСКОГО ФИЛИАЛА
АКАДЕМИИ НАУК СССР

№ 12 (78)

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ШТИИЦА»
МОЛДАВСКОГО ФИЛИАЛА АКАДЕМИИ НАУК СССР
КИШИНЕВ. * 1960

А. В. АБЛОВ, Д. Г. БАТЫР

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Ответственный редактор — доктор сельскохозяйственных наук *И. Г. Дикусар*
 Зам. ответственного редактора — доктор биологических наук *В. А. Рыбин*
 Зам. ответственного редактора — доктор биологических наук *А. И. Прихимович*

Члены
редакцион-
ной коллегии

доктор химических наук *А. В. Аблов*
 кандидат химических наук *Д. Г. Батыр*
 кандидат биологических наук *Т. С. Гейдеман*
 кандидат биологических наук *С. М. Иванюк*
 доктор геолого-минералогических наук *П. К. Иванчук*
 кандидат геолого-минералогических наук *И. А. Крупеников*
 доктор химических наук *Г. В. Лазурьевский*
 кандидат химических наук *И. И. Лобанов*
 кандидат физико-математических наук *Т. И. Малиновский*
 кандидат сельскохозяйственных наук *Л. С. Мацюк*
 доктор технических наук *К. В. Понько*
 кандидат технических наук *Р. Д. Федотови*
 кандидат биологических наук *Б. Г. Холоденко*
 кандидат технических наук *Г. В. Чалый*
 кандидат химических наук *Е. Г. Чикризова*
 кандидат химических наук *А. А. Шамшурич*
 кандидат экономических наук *И. В. Ширшов*

НОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ САХАРОВ

В пищевой промышленности для определения сахаров чаще всего применяется раствор медного комплексного соединения винной кислоты, который при нагревании с восстанавливающими сахарами дает осадок закиси меди.

Аллин [1] предложил весовой способ определения сахаров. Для этого отфильтрованную закись меди прокалывают и затем восстанавливают в струе водорода до металлической меди, которую и взвешивают. Метод является трудоемким и длительным.

Бертран [2] разработал значительно более удобный объемный метод определения восстанавливающих сахаров. Осадок закиси меди растворяют в сильно подкисленном растворе железоаммонийных квасцов. При этом трехвалентное железо переходит в двухвалентное, количество которого определяют перманганометрически.

Многочисленными исследованиями было показано, что реакция окисления сахаров фелинговой жидкостью является сложной, в силу чего не наблюдается пропорциональности между количеством сахара и количеством выпавшей закиси меди. Поэтому как при весовом, так и при перманганометрическом методе приходится пользоваться эмпирическими таблицами. В настоящее время из всех известных методов способ Бертрана дает наиболее точные результаты и принят как арбитражный.

В практике биохимических лабораторий при массовых анализах широко используется микрометод Бертрана в модификации Бьерри [3, 4].

Для определения восстанавливающих сахаров предложены также колориметрические методы [5], которые в практике обычно не применяются. Зато широкое применение в пищевой промышленности нашел метод прямого титрования сахаров [6—10], который в настоящее время является стандартным.

Для определения сахара к точно измеренному количеству фелинговой жидкости установленного титра из бюретки приливают исследуемый на сахар раствор. В первоначальном варианте Сокслета [11] фелинговую жидкость нагревали в открытой чашке и к ней прибавляли раствор сахара до полного восстановления двухвалентной меди в одновалентную. Нагревание раствора в колбе, позволившее уменьшить обратное окисление закиси меди кислородом воздуха, и применение внешних индикаторов (ферроцианид калия или тиосульфат натрия) значительно повысило точность метода. Однако использование внешних индикаторов требует прекращения нагревания и расхода жидкости. Это неудобство было устранено Лэйном и Айноном [12] добавлением к фелинговой жидкости метиленовой сини в качестве внутреннего индикатора.

Для устранения перегревов жидкости и предотвращения окисления закиси меди кислородом воздуха было предложено добавлять раствор сахара в сосуд с фелинговой жидкостью, непрерывно пропуская через

п 30249

Центральная научная
библиотека

нее водяной пар. При этом определить конец титрования очень мешает образующаяся взвешенная закись меди, окрашенная в ярко-красный цвет. Однако это неудобство можно устранить добавлением к фелинговой жидкости ферроцианида калия [13, 14].

Несмотря на все улучшения, у метода прямого титрования фелинговой жидкости сахарами остаются недостатки, связанные с самой природой фелинговой жидкости. Они проявляются в том, что процесс окисления сахаров не подчиняется строгим стехиометрическим расчетам. Можно считать, что только на узком участке соблюдается более или менее удовлетворительно обратная пропорциональность между объемом раствора, содержащего восстанавливающие сахара, и его концентрацией. Поэтому в хорошо известных методиках Лэйна и Айнона [12], В. К. Низовкина и И. З. Емельяновой [15, 16] и других рекомендуется всегда делать два определения, из которых первое считается ориентировочным, указывающим во сколько раз надо разбавить раствор, чтобы его концентрация лежала в этом узком интервале.

Замена винной кислоты лимонной, салициловой [17], сульфосалициловой [18] и другими не привела к устранению отмеченных выше недостатков.

Нами были описаны макро- [19] и микрометод [20] перманганометрического определения сахаров при помощи медного комплексного соединения кислотриоксиглутаровой кислоты. Было найдено, что при замене фелинговой жидкости на щелочной раствор медного комплексного соединения триоксиглутаровой кислоты в условиях, разработанных нами, наблюдается строгая пропорциональность между количеством сахара и количеством образовавшейся одновалентной меди.

В дальнейшем выяснилось [21], что это характерное преимущество триоксиглутаровой кислоты перед винной сохраняется и в методе прямого титрования. Как видно из экспериментальных данных, приведенных в табл. 1 и 2, между объемом раствора сахара, пошедшего на титрование, и его концентрацией наблюдается строгая обратная пропорциональность. При разбавлении раствора глюкозы (сахарозы) вдвое и втрое количество миллилитров раствора, израсходованное на титрование 10 мл меднотриоксиглутарового щелочного комплекса, увеличивается точно (в пределах ошибок опыта) в два, соответственно в три раза.

Таблица 1

Титрование медного комплекса раствором глюкозы

Концентрация раствора глюкозы (х. ч.) г/л	Количество раствора глюкозы в мл, израсходованное на титрование 10 мл			
	раствора Фелинга		раствора Си-триоксиглутарата	
1,0000	5,70	5,70	6,05	6,10
	5,70	5,70	6,00	6,05
0,5000	11,60	11,60	12,10	12,10
	11,60	11,55	12,10	12,10
0,3333	17,25	17,20	18,15	18,20
	17,25	17,25	18,15	18,15

Таблица 2

Титрование медного комплекса раствором инвертированной сахарозы

Концентрация раствора сахарозы (х. ч.) г/л	Количество раствора инвертированной сахарозы в мл, израсходованное на титрование 10 мл			
	раствора Фелинга		раствора Си-триоксиглутарата	
1,0000	5,60	5,60	5,85	5,85
	5,60	5,60	5,80	5,85
0,5000	11,50	11,50	11,65	11,65
	11,50	11,55	11,70	11,70
0,3333	17,05	17,05	17,50	17,50
	17,10	17,00	17,55	17,55

Возможность использования и точность этого способа были изучены на химически чистых сахарах, а затем методом добавок были проверены [22—24] и на промышленных образцах. В качестве примеров в табл. 3, 4 и 5 приводятся три серии опытов.

Таблица 3

Определение редуцирующих сахаров в яблочном соке (натуральном)

сока мл	В 1 л раствора содержалось добавлен- ной глюкозы г	Количество раствора в мл, израсхо- дованное на титрование 10 мл мед- ного комплекса	Количество сахара в пересчете на глюкозу мг/мл	Количество сахара после вычета добавлен- ной глюкозы (в среднем)	
				мг/мл	%
5,0	—	11,90	0,5086	0,5070	10,14
		11,95	0,5064		
		11,95	0,5064		
		11,95	0,5064		
		В среднем 0,5070			
5,0	0,2500	7,95	0,7610	0,5080	10,16
		8,00	0,7563		
		7,95	0,7610		
		8,03	0,7536		
		В среднем 0,7580			
5,0	0,5000	6,05	1,000	0,5063	10,13
		5,95	1,017		
		6,05	1,000		
		6,00	1,008		
		В среднем 1,0063			

Таблица 4

Определение содержания инвертированного сахара в вине
«Красное сладкое молдавское»

В 1 л раствора содержалось		Количество раствора в мл, израсхо- дованное на титро- вание 10 мл медного комплекса	Количество сахара в пересчете на инвертированный сахар мг/мл	Количество сахара (после вычета добав- ленной сахарозы) в пересчете на инверти- рованный сахар (в среднем)	
вина мл	добавлен- ной саха- розы г			мг/мл	г на 100 мл вина
5,0	—	12,70	0,4841	0,4846	9,69
		12,70	0,4841		
		12,70	0,4841		
		12,65	0,4860		
			В среднем 0,4846		
5,0	0,2500*	8,25	0,7450	0,1843	9,69
		8,20	0,7498		
		8,20	0,7498		
		8,25	0,7450		
			В среднем 0,7474		
5,0	0,5000	6,10	1,008	0,4837	9,67
		6,10	1,008		
		6,10	1,008		
		6,05	1,016		
			В среднем 1,010		

* Это количество сахарозы соответствует 0,2631 г инвертированной сахарозы.

Предложенный нами метод обладает следующими преимуществами перед стандартным:

1. Является быстрым и точным, так как ввиду строгой обратной пропорциональности между количеством миллилитров раствора сахара, пошедшего на титрование определенного объема медного комплекса, и концентрацией сахарного раствора отпадает необходимость в ориентировочных определениях и разбавлениях раствора до определенной концентрации.

2. Обеспечивает очень четкий конец титрования благодаря обогреву паром, титрованию в атмосфере водяного пара, а также применению желтой кровяной соли и внутреннего индикатора. Титрование легко проводится как при дневном, так и при искусственном освещении.

3. Допускает настолько большие разбавления анализируемых проб, что присутствие дубильных и красящих веществ практически не сказывается на результатах анализа. Это объясняется тем, что раствор медного комплекса триоксиглутаровой кислоты содержит значительно меньше меди, чем фелингова жидкость в обычном методе прямого определения сахаров.

4. Вместо сегнетовой соли применяется легко доступная триоксиглутаровая кислота, которая вырабатывается отечественной гидролизной промышленностью из отходов производства.

Таблица 5

Определение редуцирующих сахаров в мармеладе «Желейный формовой»

В 1 л раствора содержалось г		Количество раствора в мл, израсхо- дованное на титрование 10 мл мед- ного комплекса	Количество сахара в пересчете на глюкозу мг/мл	Количество сахара после вычета добавлен- ной глюкозы (в среднем)	
мармелада	добавлен- ной глюкозы			мг/мл	%
4,000	—	11,85	0,5106	0,5091	12,73
		11,90	0,5086		
		11,90	0,5086		
		11,90	0,5086		
			В среднем 0,5091		
4,000	0,2500	8,00	0,7563	0,5075	12,69
		8,00	0,7563		
		7,95	0,7610		
		8,00	0,7563		
			В среднем 0,7575		
4,000	0,5000	6,00	1,008	0,5080	12,70
		6,00	1,008		
		6,00	1,008		
		6,00	1,008		
			В среднем 1,008		

Ниже приводится подробное описание методики определения сахаров в пищевых продуктах.

* * *

А. Для проведения определения применяются следующие реактивы и растворы:

Щелочной раствор купритриоксиглутарата, который готовят сливанием в равных объемах следующих двух растворов:

Раствор № 1. Точно отвешивают 10,000 г химически чистого медного купороса — $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — и растворяют его в воде. Затем добавляют 0,04 г метиленовой сини и объем раствора доводят до 1 л.

Раствор № 2. 32 г триоксиглутаровой кислоты (марки «для пищевых целей», выпускаемой заводами гидролизной промышленности), 90 г едкого натра и 4 г ферроцианида калия (желтой кровяной соли) — $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — растворяют в воде и объем раствора доводят до 1 л. Если раствор получается недостаточно прозрачным, его фильтруют через

стеклянный фильтр № 3 или стеклянную вату. Определения проводят в приборах, изображенных на рис. 1 и 2.

Б. Описание приборов

Внутренний сосуд 1 (рис. 1) с раствором медного комплекса укреплен при помощи пробки в конической колбе 2 емкостью 750—1000 мл, которая служит парообразователем. Внутри сосуда 1 впаяна трубка, суженная внизу в капилляр и служащая для ввода пара из сосуда 2. Для отвода избыточного пара из внутреннего сосуда служит отверстие 3, сделанное в шейке сосуда 1, а для регулирования давления внутри конической колбы 2 — зажим 4.

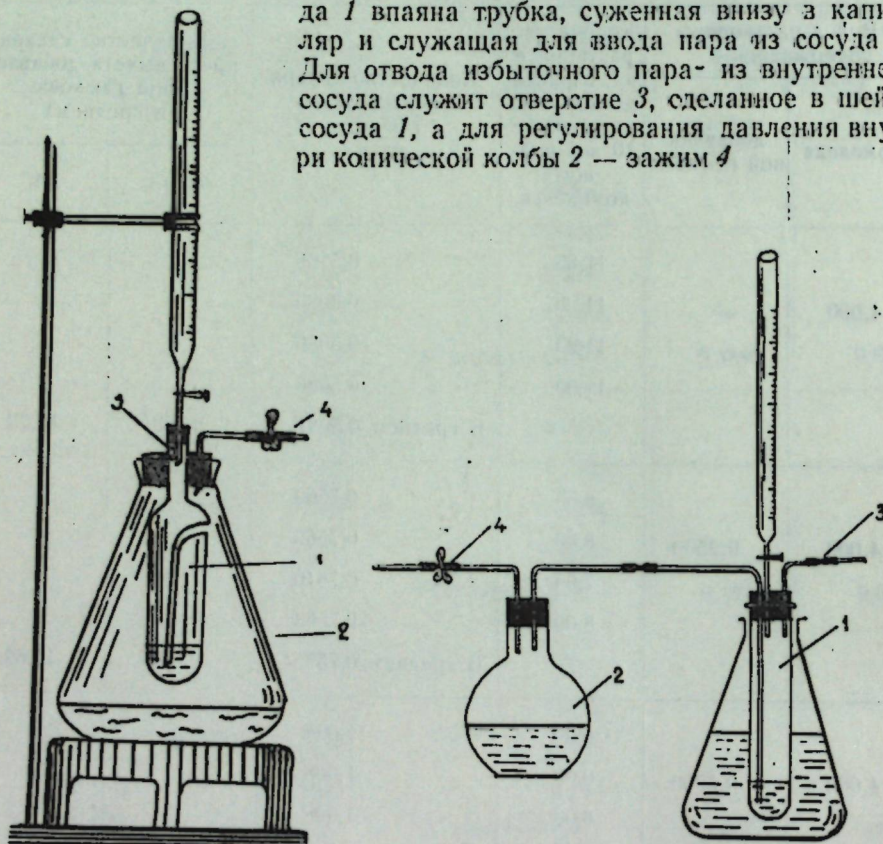


Рис. 1. Прибор для определения сахаров: 1 — внутренний сосуд; 2 — внешний сосуд; 3 — отверстие для выхода пара из внутреннего сосуда; 4 — резиновый клапан с зажимом

Рис. 2. Упрощенный прибор для определения сахаров: 1 — широкая пробирка; 2 — парообразователь; 3 — трубка для выхода пара из пробирки; 4 — резиновый клапан с зажимом

Определения можно проводить и в более простом самодельном приборе (рис. 2). Широкая пробирка 1 емкостью 40—60 мл закрывается пробкой с тремя отверстиями. Через трубку, оканчивающуюся капилляром, из колбы 2, являющейся парообразователем, в пробирку поступает пар. Пробирка 1 помещается в колбу, наполненную горячей водой, которая служит для обогрева медного соединения. Колба одновременно является подставкой.

В. Установление титра раствора купритриоксиглутарата

Химически чистую глюкозу измельчают в пудру и высушивают в эксикаторе над хлористым кальцием до постоянного веса. Навеску, взятую на аналитических весах в количестве 0,03—0,1 г, тщательно смывают через воронку дистиллированной водой в мерную колбу на 100 мл. Объем рас-

твора доводят до метки. В реакционный сосуд отмеривают точно 5 мл раствора № 1 и 5 мл раствора № 2. Смесь нагревают, как описано в разделе Д, и титруют вышеприготовленным раствором глюкозы. Титр раствора купритриоксиглутарата по глюкозе вычисляют после совпадения трех результатов титрования по следующей формуле:

$$T = \frac{a \cdot c}{10},$$

где a — количество раствора глюкозы в мл, израсходованное на титрование;

c — концентрация глюкозы в мг/мл.

Например, на титрование пошло, в среднем из четырех определений, 12,10 мл раствора глюкозы концентрации 0,500 мг/мл.

Находим титр:

$$T = \frac{12,10 \cdot 0,5}{10} = 0,605 \text{ мг/мл.}$$

Для установления титра раствора купритриоксиглутарата по инвертированной сахарозе химически чистую сахарозу или сахар-рафинад, отвечающий требованиям ГОСТа 22—40, измельчают в пудру и высушивают в эксикаторе над хлористым кальцием до постоянного веса. Навеску высушенной сахарной пудры, взятую на аналитических весах в количестве 0,03—0,1 г, тщательно смывают через воронку 50 мл дистиллированной воды в мерную колбу емкостью 100 мл. После растворения сахара в колбу прибавляют 5 мл 20%-ного раствора химически чистой соляной кислоты, проводят инверсию, нейтрализуют смесь и полученным раствором инвертированного сахара титруют смесь 5 мл раствора № 1 и 5 мл раствора № 2, как описано в разделе Д. Титр раствора купритриоксиглутарата вычисляют (после совпадения трех-четырех результатов титрования) по следующей формуле:

$$T = \frac{a \cdot c \cdot 1,0526}{10},$$

где a — количество раствора инвертированного сахара в мл, израсходованное на титрование;

c — концентрация сахарозы в мг/мл;

1,0526 — коэффициент пересчета на инвертированный сахар.

Пример. На титрование 10 мл раствора купритриоксиглутарата пошло (в среднем из четырех определений) 11,68 мл раствора инвертированной сахарозы с концентрацией 0,5 мг/мл.

Отсюда титр

$$T = \frac{11,68 \cdot 0,5 \cdot 1,0526}{10} = 0,6147 \text{ мг/мл.}$$

Г. Подготовка проб для определения

а) Для определения редуцирующих сахаров пробу исследуемого вещества разбавляют до содержания сахара 0,2—0,03 г на 100 мл.

б) В случае разбавления более 20 удаление дубильных и красящих веществ (например, из красных вин, фруктовых соков) становится излишним.

в) Для определения инвертированного сахара проводят инверсию: в мерную колбу емкостью 100 мл зносят исследуемый на сахар продукт (количество его зависит от требуемого разбавления), прибавляют приблизительно 50 мл дистиллированной воды и 5 мл 20%-ного раствора химически чистой соляной кислоты. Колбу переносят в водяную баню, нагретую до 80—85°C, температуру жидкости в колбе доводят до 67°C не более чем за 2,5 минуты и эту температуру поддерживают в течение 5 минут при постоянном взбалтывании колбы. Температура жидкости измеряется термометром, опущенным внутрь колбы. После этого под краном быстро охлаждают жидкость до 20°C, вынимают термометр и ополаскивают его водой, причем смыз сливают в колбу. Затем добавляют 1—2 капли 1%-ного раствора фенолфталеина и нейтрализуют раствором едкого натра* до слабо-розовой окраски, после чего доводят раствор до метки.

Д. Описание определения

Во внутренний сосуд 1 (рис. 1) вводят из бюретки точно по 5 мл раствора № 1 и раствора № 2. Во внешний сосуд 2 наливают 250—300 мл воды, кладут несколько бусинок (для равномерного кипения) и нагревают. Когда вода закипит, в колбу на пробке вставляют внутренний сосуд 1 с раствором медного комплекса. Когда сосуд 1 достаточно прогреется, водяной пар начинает проходить через раствор и вызывает его равномерное кипение. Избыточный пар из внутреннего сосуда уходит через отверстие 3. Поступление пара регулируется при помощи зажима 4. После того как раствор медного комплекса закипит, из бюретки начинают прибавлять исследуемую на содержание сахара жидкость со скоростью 3—4 капли в секунду до тех пор, пока синий цвет жидкости во внутреннем сосуде не перейдет в фиолетовый**. Через 2 минуты (по песочным часам) после наступления этого момента титрование продолжают со скоростью одна капля в 5—6 секунд (не быстрее) до резкого изменения фиолетовой окраски в слабо-желтую, что указывает на конец титрования. Определение обычно заканчивается за 4—5 минут.

Е. Расчет содержания сахара

Содержание сахара (x) в процентах (когда берется навеска исследуемого вещества) или в граммах на 100 мл исследуемого продукта (когда проба берется в миллилитрах) вычисляют по формуле:

$$x = \frac{T \cdot n}{a}$$

где

n — степень разбавления;

T — титр раствора куприттриоксиглутарата;

a — количество израсходованного на титрование исследуемого раствора в мл.

* Для этого приливают по капле сначала 20%-ный раствор едкого натра, а затем, к концу нейтрализации, 1%-ный раствор едкого натра. Во избежание ошибок рекомендуется предварительно определить количество 20%-ного и 1%-ного раствора едкого натра, необходимого для нейтрализации 5 мл 20%-ной соляной кислоты.

** В случае приблизительно известной концентрации исследуемого раствора в кипящий раствор медного комплекса сразу вливают 90% всего количества, которое должно идти на титрование.

1-й пример. На титрование 10 мл раствора куприттриоксиглутарата пошло 12,70 мл раствора вина «Красное сладкое молдавское», разбавление 1:200 (0,5 мл вина в 100 мл раствора)*. Содержание инвертированного сахара в граммах на 100 мл вина составляет:

$$x = \frac{0,6147 \cdot 200}{12,7} = 9,68.$$

2-й пример. На титрование 10 мл раствора куприттриоксиглутарата пошло 11,90 мл раствора мармелада «Желейный формовой», разбавление 1:250 (0,400 г мармелада в 100 мл раствора). Определяют содержание сахара в процентах:

$$x = \frac{0,605 \cdot 250}{11,90} = 12,72.$$

Ж. Расчет относительной ошибки метода

Расчеты по определению средней квадратичной ошибки удобнее всего располагать в виде таблицы:

№ опыта (i)	Количество раствора в мл, израсходованное на титрование 10 мл медного комплекса	Количество инвертированного сахара в г на 100 мл вина (x_i)	Количество инвертированного сахара в среднем (\bar{x})	Абсолютная ошибка ($x_i - \bar{x}$)	$(x_i - \bar{x})^2$	Средняя квадратичная ошибка $\sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}}$
1	12,70	9,68		- 0,01	0,0001	
2	12,70	9,68		- 0,01	0,0001	
3	12,70	9,68	$\frac{38,76}{4} =$	- 0,01	0,0001	$\sqrt{\frac{0,0012}{4 \cdot 3}} =$
4	12,65	9,72	$= 9,69$	0,03	0,0009	$= 0,01$

$n = 4$ определений

$$\sum_{i=1}^4 x_i = 38,76$$

0,00

0,0012

Относительная ошибка метода равна

$$\frac{0,01 \cdot 100}{9,69} = 0,1\%$$

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Allihn, J. prakt. Chem., [2], 22, 46 (1880).
2. G. Bertrand, Bull. Soc. chim., [3], 35, 1285 (1906); см. также Н. Н. Иванова, Методы физиологии и биохимии растений, М.—Л., 1946, стр. 132.
3. А. Н. Белозерский, Н. Н. Проскураков, Практическое руководство по биохимии растений, «Советская наука», 1951, стр. 17.
4. А. Н. Ермаков, В. В. Арасимович, М. И. Смирнова-Иконникова, Н. К. Мурри, Методы биохимического исследования растений, Сельхозгиз, 1952, стр. 170.

* Раствор этой концентрации лучше всего приготовить двойным разбавлением. Для этого 5,0 мл вина разбавляют водой до 100 мл. Из полученного раствора берут 10 мл и снова разбавляют их до 100 мл.

5. В. Н. Хрусталева, В. В. Козлов, Усп. хим., 27, 752 (1958).
6. А. Т. Марх, Р. В. Кржевова, Химико-технический контроль консервного производства, Пищепромиздат, 1955, стр. 121.
7. А. М. Фролов-Багреев, Г. Г. Агабальянц, Химия вина, Пищепромиздат, 1951, стр. 285.
8. Технология и технохимический контроль виноделия, Пищепромиздат, 1959, стр. 373.
9. Б. В. Кафка, Технохимический контроль кондитерского производства, 1956, стр. 84.
10. Г. И. Фертман, В. Я. Тимошенко, Технохимический контроль ликеро-водочного производства, Гизлегищепром, 1953, стр. 121.
11. F. Soxhlet, J. prakt. Chem., [2], 21, 255 (1880).
12. J. H. Lane, L. Eynon, J. Soc. Chem. Ind. (transactions), 42, 32 (1923).
13. А. Н. Лебедев, Е. И. Злотникова, Т. В. Переверзева, А. Л. Свирская, Труды Центрального научно-исследовательского института химии пищевых средств Наркомснаба БССР, М.—Л., 1933, стр. 82.
14. С. Romeo, Annali chim. appl., 23, 307 (1933).
15. Л. М. Агеев, С. И. Корольков, Химико-технический контроль и учет гидролизного и сульфитно-спиртового производства, Гослесбумиздат, 1953, стр. 52.
16. В. К. Низовкин, И. З. Емельянова, Ж. прикл. химии, 32, 2516 (1959).
17. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, IV Aufl., Hauptwerk, Bd. I, S. 887; 1 Ergänzungswerk, Bd I, S. 450.
18. С. Rabega, Analele Univ. С. I. Parhon, Bucuresti, Seria St. Naturii, № 12, 57 (1956).
19. А. В. Аблов, Д. Г. Батыр, Ж. анал. химии, 12, 749 (1957).
20. А. В. Аблов, Д. Г. Батыр, Ж. анал. химии, 15, 112 (1960).
21. А. В. Аблов, Д. Г. Батыр, Ж. анал. химии, 15, 734 (1960).
22. А. В. Аблов, Д. Г. Батыр, Консервная и овощесушильная промышленность, № 5, 30 (1959).
23. А. В. Аблов, Д. Г. Батыр, Виноделие и виноградарство СССР, № 7, 9 (1959).
24. А. В. Аблов, Д. Г. Батыр, Хлебопекарная и кондитерская промышленность, № 1, 20 (1960).

А. В. АБЛОВ, Д. Г. БАТЫР

О НОУЭ МЕТОДЭ ДЕ ДОЗАРЕ А ЗАХЭРУЛУИ

Резумат

Ын лукраре се дескриу пе скурт методеле де дозаре а захарурилор редукэтоаре, куноскуте ын литературэ.

Се пропуне о ноуэ методэ де дозаре а захэрулуй прин титраря директэ а солуцией алкалине а комплексулуй де купру а ачидулуй триоксиглутарик.

Спре деосебире де методеле екзистенте ноул прочедеу есте май рапид ши май пречис, деоарече ынтре волумул солуцией захароасе, консумат ла титраря унуи ануит волум а солуцией алкалине а комплексулуй купритриоксиглутарик ши концентрация солуцией черчетате се обсервэ о стриктэ пропорционалитате. Прочедеул рекомандат есте май комод ын апликаре, деоарече утилизаря ферочнатурий де потасну, ын-кэлэрия прин тречеря вапорилор де апэ, титраря ын атмосфера ачестор вапорь ши ынтребуинцаря албаструлуй де метилен ын калитате де индикатор интерн фак ка пунктул эквиваленцей сэ девийэ фоарте клар.

Ачастэ методэ дэ посибилитате сэ се дозезе субстанцеле захароасе ын диферите produse де хранэ (фрукте, сукурь, винурь, бомбоанс ш. а.) ку о ыналтэ пречизие.

Ла сфыршит се дэ дескриеря детайлатэ а методей де луку.

Ю. С. ЛЯЛИКОВ

К ВОПРОСУ РАСЧЕТА КОНСТАНТ НЕСТОЙКОСТИ КОМПЛЕКСОВ

Последнее время в литературе появилось много работ, посвященных исследованию процесса комплексообразования полярографическим методом. Если в растворе образуется ряд комплексов, то одним из употребительных методов расчета является известный метод де Форда и Юма [1]. Однако этот метод страдает большой неточностью. В области концентраций адденда, близких к нулевой, точки на графике оказываются очень разбросанными и проведение касательной оказывается затруднительным. В качестве примера на рис. 1 и 2 приведены кривые для функции F_0 и F_1 , для тиосульфатного комплекса кадмия при ионной силе,

в качестве примера на рис. 1 и 2 приведены кривые для функции F_0 и F_1 , для тиосульфатного комплекса кадмия при ионной силе,

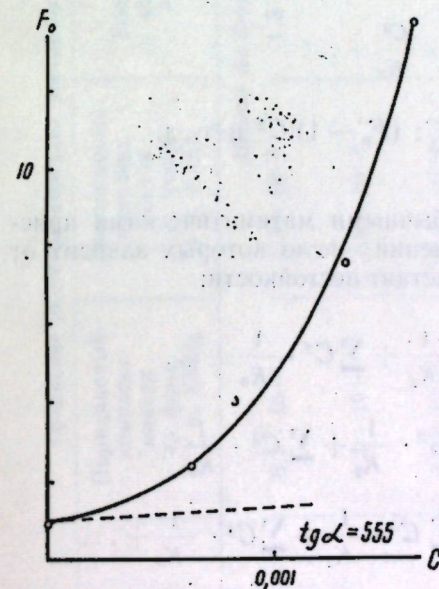


Рис. 1. Кривая зависимости функции F_0 от C

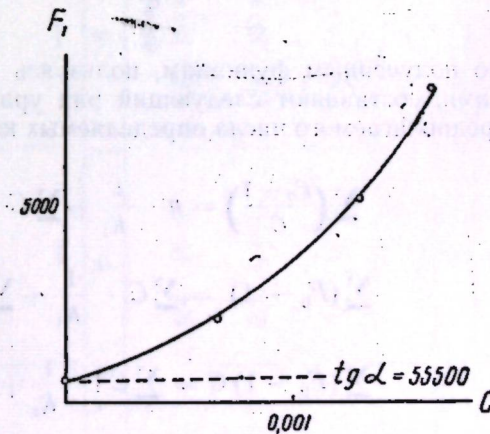


Рис. 2. Кривая зависимости функции F_1 от C

равной 3 [2]. Как видно из рисунков, касательные, а следовательно, и константы нестойкости вычислены достаточно произвольно. Об этом свидетельствует и сравнение данных по F_0 экспериментально найденных и вычисленных по данным автора (табл. 1).

Таблица 1

Сравнение функций F_0 для тиосульфатного комплекса кадмия					
C	0,03066	0,00160	0,02600	0,13030	0,23000
F_0 найденное	2,45	13,90	5900	1 085 000	5 440 000
F_0 вычисленное	1,37	2,00	153	12 918	71 560

То же можно наблюдать и для других случаев расчетов. К сожалению, в работах по расчетам констант нестойкости комплексов не приводится математического анализа проведенных расчетов хотя бы путем сравнения вычисленных и экспериментально найденных функций F_0 . Для определения констант нестойкости комплексов представляло интерес применить более объективный метод расчета, чем метод де Форда и Юма. В работе [5] была сделана попытка применить метод наименьших квадратов, который, однако, требует одинаковых разностей между концентрациями аддендов, что не всегда можно соблюсти, особенно при исследованиях на большом интервале концентраций. Н. П. Комарь [6] предложил использование метода наименьших квадратов без указанных ограничений.

В настоящей работе предлагается применение метода наименьших квадратов так же без указанных ограничений. Для определения констант рассчитывают функцию

$$F_0 - 1 = \frac{C}{K_1} + \frac{C^2}{K_2} + \frac{C^3}{K_3} + \dots$$

и производные от нее $\frac{F_0 - 1}{C}$; $(F_0 - 1)C$; $(F_0 - 1)C^2$ и т. д.

По полученным функциям, пользуясь обычными математическими приемами, составляют следующий ряд уравнений, число которых зависит от предполагаемого числа определяемых констант нестойкости:

$$\sum \left(\frac{F_0 - 1}{C} \right) = n \cdot \frac{1}{K_1} + \sum C \cdot \frac{1}{K_2} + \sum C^2 \cdot \frac{1}{K_3} + \dots$$

$$\sum (F_0 - 1) = \sum C \cdot \frac{1}{K_1} + \sum C^2 \cdot \frac{1}{K_2} + \sum C^3 \cdot \frac{1}{K_3} + \dots$$

$$\sum (F_0 - 1)C = \sum C^2 \cdot \frac{1}{K_1} + \sum C^3 \cdot \frac{1}{K_2} + \sum C^4 \cdot \frac{1}{K_3} + \dots$$

и т. д. Решается подобная система уравнений без особых затруднений, и получаются объективные значения констант нестойкости. Как правило, при таком расчете сходимость между вычисленным и экспериментальным значением F_0 значительно лучше, чем при использовании метода де Форда и Юма. В табл. 2 приведены данные констант нестойкости, рассчитанные по обоим методам и средняя квадратичная ошибка расчета.

Таблица 2

Комплекс	Сравнение значений констант нестойкости, вычисленных разными методами																	
	Природный комплекс никеля на фоне 0,1 н. KNO_3	Природный комплекс никеля на фоне 1 н. KNO_3	Роданидный комплекс кадмия	Хлоридный комплекс кадмия	Тиомочевинный комплекс свинца	Тиосульфатный комплекс кадмия	Метод де Форда и Юма							Метод наименьших квадратов				
K_1	6,7 · 10 ⁻²	1,3 · 10 ⁻¹	1,8 · 10 ⁻³	2 · 10 ⁻²	2,5 · 10 ⁻¹	1,1 · 10 ⁻³	8	11	9	33,0	14	6,4 · 10 ⁻²	8,6 · 10 ⁻²	1,2 · 10 ⁻³	7,1 · 10 ⁻¹	1,9 · 10 ⁻³	7	13
K_2	1,1 · 10 ⁻²	1,2 · 10 ⁻²	—	—	9,1 · 10 ⁻²	3,6 · 10 ⁻⁶	—	—	—	—	—	2,3 · 10 ⁻²	1,8 · 10 ⁻²	—	2,2 · 10 ⁻¹	3,3 · 10 ⁻⁶	—	—
K_3	3,3 · 10 ⁻⁴	3,4 · 10 ⁻⁴	—	—	1,0 · 10 ⁻¹	—	—	—	—	—	—	3,1 · 10 ⁻⁴	3,7 · 10 ⁻⁴	—	8,2 · 10 ⁻¹	—	—	—
K_4	—	—	—	—	9,1 · 10 ⁻³	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8,5 · 10 ⁻³	—	—	—
з в %	9	8	11	9	33,0	14	8	11	9	33,0	14	8	11	9	33,0	14	7	13
Источник данных	[1]	[1]	[2]	[2]	[4]	[3]	[1]	[2]	[2]	[4]	[3]	[1]	[2]	[2]	[4]	[3]	[4]	[3]

Как видно из табл. 2, в большинстве случаев константы нестойкости, вычисленные разными методами, достаточно хорошо сходятся между собой, за исключением констант тиомочевинного комплекса свинца. В ряде случаев при расчетах по методу наименьших квадратов некоторые значения констант получаются отрицательными и, следовательно, лишены физико-химического смысла. В этом случае приходится пересчитывать этот ряд, используя только положительные значения констант равновесия. Расчет такого неполного ряда методом наименьших квадратов не представляет затруднений. В табл. 3 приведены расчеты констант нестойкости для таких случаев.

Таблица 3

Сравнение значений констант нестойкости, рассчитанных по де Форду и Юму и по методу наименьших квадратов при неполных степенных рядах

Комплекс	Йодидный комплекс кадмия	Тиосульфатный комплекс кадмия при $\mu=0,3$
K_1	$4 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
K_2	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$
K_3	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-7}$
ε в %	29	11
Метод наименьших квадратов		
K_1	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$
K_2	—	—
K_3	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-7}$
ε в %	15	9
Источник данных	[2]	[3]

Как видно из табл. 3, и в этом случае метод наименьших квадратов дает меньшую квадратичную ошибку расчета. В некоторых случаях метод наименьших квадратов дает систематическую ошибку для значений F_0 . Это свидетельствует о том, что экспериментальные данные не могут быть выражены одним степенным рядом. В большинстве случаев об этом свидетельствуют и данные расчета по де Форду и Юму. В этих случаях функции F_2 или F_3 , которые при правильных расчетах должны оставаться почти постоянными, можно разделить на несколько резко отличающихся друг от друга групп. Так, например, для тиосульфатного комплекса кадмия при ионной силе, равной 3, в пределах концентрации тиосульфата от $6,6 \cdot 10^{-4}$ до $2,6 \cdot 10^{-2}$ получаем значение F_2 в пределах $1,5 \cdot 10^6$ — $8,7 \cdot 10^6$, для пределов концентрации тиосульфата от $6,6 \cdot 10^{-2}$ до $2,6 \cdot 10^{-1}$ значение F_2 — в пределах $44 \cdot 10^6$ — $107 \cdot 10^6$.

Таблица 4
Сравнение значений констант нестойкости, вычисленных по де Форду и Юму и методом наименьших квадратов по двум участкам экспериментальной кривой

Комплекс	Тиосульфатные комплексы кадмия при		Тиомочевинный комплекс кадмия
	$\mu=3$	$\mu=1$	

Метод де Форда и Юма

K_1	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,04
K_2	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	0,02
K_3	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$4,1 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$
K_4	—	—	$3,1 \cdot 10^{-1}$
ε в %	—	27	21

Метод наименьших квадратов

Пределы концентраций	Метод наименьших квадратов					
	0,00066-0,016	0,016-0,26	0,0066-0,016	0,016-0,23	0,10-0,40	0,40-1,00
K_1	—	—	$1,6 \cdot 10^{-3}$	—	—	—
K_2	$2,1 \cdot 10^{-7}$	$4,6 \cdot 10^{-7}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$6,2 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	—
K_3	—	$2,3 \cdot 10^{-9}$	—	$3,1 \cdot 10^{-7}$	—	$4,6 \cdot 10^{-3}$
K_4	—	—	—	—	$3,5 \cdot 10^{-1}$	$2,8 \cdot 10^{-1}$
ε в %	15	32	6	13	13	3
Источник данных	[3]	[3]	[3]	[3]	[3]	[4]

При расчете констант нестойкости методом наименьших квадратов получаем систематическую ошибку, положительную для первой части концентраций и отрицательную для второй части концентраций тиосульфата. Средняя квадратичная ошибка очень большая. Расчет двух рядов констант комплексообразования приводит к значительно лучшей сходимости между экспериментальными и рассчитанными значениями F_0 . В табл. 4 приведены данные, полученные методом де Форда и Юма и методом наименьших квадратов, для тех случаев, когда экспериментальные данные не могут быть выражены одним степенным рядом.

Как видно из табл. 4, метод наименьших квадратов дает меньшую квадратичную ошибку, чем метод де Форда и Юма. Приведенные в ста-

тые соображения и числовые примеры показывают, что при расчетах констант нестойкости по методу де Форда и Юма очень часто допускаются большие ошибки, связанные с трудностями графического определения искоемых констант. Недостаточный математический анализ полученных данных усиливает эти ошибки. Можно считать, что точность вычисления констант нестойкости до второго и третьего знака является совершенно неоправданной. В лучшем случае при этом получают данные, указывающие порядок константы нестойкости. Применение для расчета метода наименьших квадратов позволяет более объективно вычислить константы нестойкости и определить характер получающегося степенного ряда.

ВЫВОДЫ

1. Предложено использование метода наименьших квадратов для расчета констант нестойкости комплексов по данным полярографических исследований.

2. Методом наименьших квадратов рассчитаны константы нестойкости ряда комплексов и произведено сравнение с данными расчета по методу де Форда и Юма.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Турьян и Г. Ф. Серова, Ж. физ. химии, XXXI, № 10, 2200 (1957).
2. Я. И. Турьян и Г. Ф. Серова, Ж. неорг. химии, II, № 2, 336 (1957).
3. П. К. Мизаль, Э. Гринберг, Я. И. Турьян, Ж. неорг. химии, IV, № 8, 1844 (1959).
4. V. T. Lane, J. A. Rapp, E. F. Britten., J. of Amer. Soc., LXXX, No. 2, 315 (1958).
5. P. Kiwalo, Suomen Khemi., XXX, No. 7, 112 (1957).
6. Н. П. Комарь, Ж. анал. химии, XV, № 3, 260 (1960).

Ю. С. ЛЯЛИКОВ

ДЕСПРЕ КАЛКУЛАРЯ КОНСТАНТЕЛОР ДЕ НЕСТАБИЛИТАТЕ А КОМПЛЕКШИЛОР

Резюме

Метода луй де Форд ши Юм акцептатэ ын поларографие пентру калкуларя константелор де нестабилитате а компушилор комплексь ну есте екзактэ.

Ын лукраря де фацэ пентру калкуларя константелор де нестабилитате дупэ дателе поларографиче се пропуне ынтребуинцаря методей челор май мичь пэтрате. Ку метода аста ау фост калкулате константеле де нестабилитате а унуи шир де комплексь де Cd, Ni ши Pb. Компараря мэримилор кэпэтате ку валориле детерминате дупэ метода луй де Форд ши Юм ау арэтит, кэ метода челор май мичь пэтрате, финид май симплэ ши обьективэ, поате фи рекомандатэ пентру калкуларя константелор де нестабилитате а комплекшилор.

Ю. С. ЛЯЛИКОВ, В. А. ХОМЕНКО

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ БРОМАТ-БРОМИДОМ

В последние годы в органической химии стало широко применяться потенциометрическое титрование.

Целым рядом работ по потенциометрическому титрованию органических веществ подтверждается ценность этого метода.

Л. Михаэлис [1] указывает, что потенциометрическое титрование можно использовать для чисто аналитических целей, а также для определения окислительно-восстановительных потенциалов органических систем. Кубиас и Пильный [2] предлагают определять кротоновый альдегид в масляном методом прямого потенциометрического титрования бромом. В. Г. Лукьяница и А. С. Некрасов [3] методом потенциометрического титрования определяют органические сульфиды. Известны работы по потенциометрическому определению продуктов переработки нефти [4], смоляных кислот в жирах [5], в лекарственных препаратах [6] и т. д.

В практике потенциометрического анализа органических систем в качестве рабочих растворов применяется хлористый титан, бром, хлор, бихромат калия, соединения ванадия (III), хлористый хром, бромат калия.

В качестве рабочего раствора мы применили бромат-бромидную смесь, рекомендуемую некоторыми авторами для окисления органических соединений [7]. Например, Кюни, Якоб, Гроссглаузер [8] предлагают титровать потенциометрически броматом изониазид. М. А. Портнов, Б. И. Томилов [9] определяли 3-нитротолуол в 2-нитротолуоле титрованием бромат-бромидом в солянокислой среде.

Бромат-бромид, являясь энергичным окислителем, в то же время устойчив во времени. Применялся 0,4 н. раствор бромата и бромистого калия в отношении 1 : 10. Титр устанавливался по раствору Fe^{2+} . Титрование идет хорошо и результаты воспроизводимы с точностью до 1%. Проверена возможность окисления бромат-бромидом некоторых органических веществ.

В качестве объектов титрования были взяты фенол, галловая кислота, пирокатехин, танин.

В начале работы была обнаружена неустойчивость потенциала индикаторного электрода при повторных съемках. Так, например, в случае титрования фенола начальный потенциал равен 415, 600, 769, 556 мВ. Неустойчивость потенциала индикаторного электрода объясняется «отравлением» платинового электрода выделяющимся бромом. Для очистки проводилась следующая обработка электродов: каломельный электрод обновлялся сливанием нескольких капель хлористого ка-

ля, платиновый -- промывался гипосульфитом, хлористым калием и прокаливался на горелке.

После очистки электродов при титровании бромат-бромидом начальный потенциал почти не изменяется при повторных титрованиях и равен 508, 494, 505 мв.

Была сделана попытка подобрать условия для быстрого протекания реакции и установления постоянного потенциала. В результате проведенных опытов установлено, что изменение температуры влияет на титрование. При низких температурах титрование проходит медленно. При 40—45° скорость реакции достигает максимальной величины и при дальнейшем увеличении температуры изменяется незначительно. Поэтому в дальнейшем титрование проводили при 40°.

Процесс титрования зависит также от кислотности среды и лишь при значительном избытке кислоты результаты титрования не зависят от этого фактора. Хорошие результаты были получены в сернокислой среде, но в солянокислой — потенциал устанавливается быстрее, поэтому в дальнейшей работе для титрования использовалась солянокислая среда.

Титрование бромат-бромидом протекает сравнительно медленно. Равновесный потенциал, особенно вблизи эквивалентной точки, устанавливается в течение 5—10 минут. Так, например, при титровании при приливании очередной порции бромат-бромида вблизи эквивалентной точки получены следующие значения потенциала:

Сразу после приливания	Через 1 мин.	Через 3 мин.	Через 5 мин.	Через 7 мин.	Через 10 мин.
575 мв	614 мв	655 мв	716 мв	745 мв	756 мв

т. е. потенциал устанавливается за 10 минут. Этот факт делает титрование с практической точки зрения неудобным. Были предприняты попытки ускорить титрование бромат-бромидом путем добавления некоторых катализаторов.

Добавка осмиевой кислоты, которая часто применяется для ускорения окислительно-восстановительных реакций, не дала положительных результатов. Так, если титрование без осмиевой кислоты продолжается 23—25 минут, то при добавлении последней — 29—30.

Введение солей двухвалентной ртути ускорило установление постоянного потенциала и титрование. При титровании с добавкой соли ртути (применялся раствор уксуснокислой ртути) вблизи эквивалентной точки потенциал устанавливается за 1—2 минуты.

Сразу после приливания	Через 1 мин.	Через 3 мин.
666 мв	655 мв	655 мв

Титрование фенола бромат-бромидом в кислой среде проходит хорошо. Кривые титрования четкие, и скачок потенциала достигает 100—200 мв, в то время как титрование перманганатом и бихроматом калия дает отрицательные результаты (рис. 1).

Перманганатом калия фенол титровался на холоду в кислой среде. Реакция идет чрезвычайно медленно, нагревание не способствует ускорению реакции. Mn^{7+} восстанавливается до Mn^{4+} . Бихроматом калия при нагревании в кислой среде фенол практически не окисляется.

При титровании галловой кислоты в кислой среде получены четкие кривые, опыты воспроизводимы (рис. 2). Так, при титровании 1 мл 0,1М галловой кислоты наблюдался скачок в точках 1,73; 1,78; 1,75 мл бромат-бромида. Титрование различных количеств галловой кислоты дает сходные результаты, причем расход бромат-бромида пропорционален количеству галловой кислоты (табл. 1).

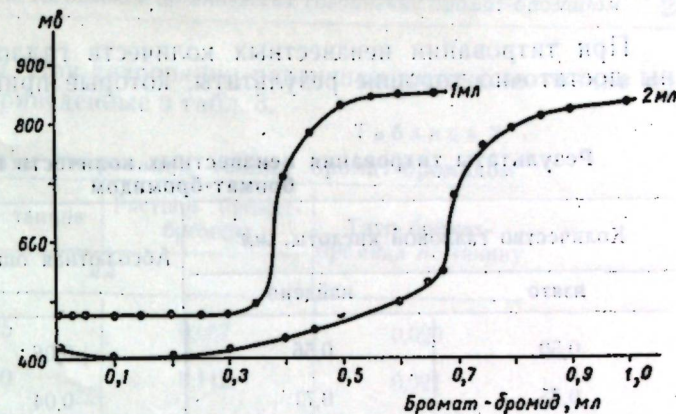


Рис. 1. Кривые титрования фенола

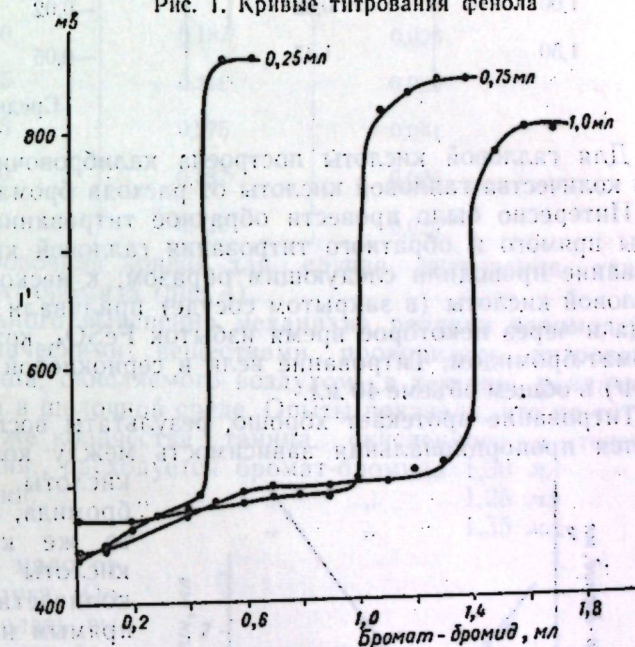


Рис. 2. Кривые титрования галловой кислоты

Таблица 1

Титрование различных количеств галловой кислоты бромат-бромидом

Количество галловой кислоты (a)	Расход бромат-бромида (b)	(a : b)
мл	мл	
0,50	0,825	0,605
0,75	1,050	0,715
1,00	1,450	0,690
1,50	2,150	0,700

В среднем 0,677

При титровании неизвестных количеств галловой кислоты получены достаточно хорошие результаты, которые приводятся в табл. 2.

Таблица 2
Результаты титрования неизвестных количеств галловой кислоты бромат-бромидом

Количество галловой кислоты, мл		Абсолютная ошибка	Относительная ошибка %
взято	найдено		
0,50	0,56	+0,06	+12,0
0,75	0,71	-0,04	-5,3
1,00	0,98	-0,02	-2,0
1,50	1,45	-0,05	-3,3

Средняя ошибка $\pm 5,62$

Для галловой кислоты построена калибровочная кривая зависимости количества галловой кислоты от расхода бромат-бромидов (рис. 3).

Интересно было провести обратное титрование и сравнить результаты прямого и обратного титрования галловой кислоты. Обратное титрование проводили следующим образом: к нескольким миллилитрам галловой кислоты (в закрытом сосуде) приливали избыток бромат-бромидов и через некоторое время избыток FeSO_4 , который оттитровывали бромат-бромидом. Титрование вели в сернокислой среде (10 мл H_2SO_4 1:4) в общем объеме 40 мл.

Титрование протекает хорошо, результаты воспроизводимы, наблюдается пропорциональная зависимость между количеством галловой кислоты и расходом бромат-бромидов, причем на одно и то же количество галловой кислоты расходуется равное количество бромат-бромидов прямым и обратным методами.

Бромат-бромидом титровали галловую кислоту в кислой среде тотчас же после приготовления и через сутки. Сравнение результатов титрования показало, что на титрование одного и того же количества галловой кислоты сразу после приготовления и через сутки расходуется одно и то же количество бромат-бромидов (на 1 мл раствора кислоты 1,67 мл бромат-бромидов).

Кроме перечисленных органических соединений, титровался пирокатехин. Был приготовлен 0,1 М спиртовой раствор. Титрование производилось в тех же условиях. Кривые титрования четкие, результаты воспроизводимы. На титрование 0,2 мл данного раствора расходуется 0,30 мл 0,4 н. раствора KBrO_3 , а на 0,4 мл — 0,67 мл раствора.

Бромат-бромидом титровали танин. Был приготовлен 0,5%-ный спиртовой раствор танина. Получены четкие кривые титрования, резуль-

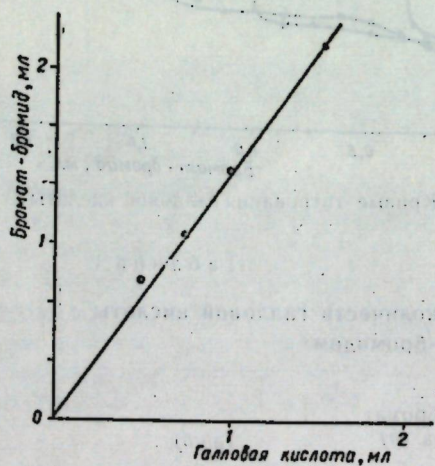


Рис. 3. Калибровочная кривая зависимости количества галловой кислоты от расхода бромат-бромидов

таты воспроизводимы. При титровании различных количеств танина получены результаты, приведенные в табл. 3.

Таблица 3
Результаты титрования танина бромат-бромидом

Раствор танина	Раствор бромат-бромидов	Титр бромат-бромидов по танину
мл		
0,25	0,067	0,020
0,50	0,112	0,021
0,75	0,137	0,027
1,00	0,187	0,026
1,25	0,212	0,029
1,75	0,275	0,031
2,00	0,387	0,026
2,50	0,422	0,029

Построена калибровочная кривая для случая титрования танина 0,4 н. раствором бромат-бромидов (рис. 4).

Для предварительного выяснения механизма реакции взаимодействия бромата с органическими веществами проводилось титрование 0,01 М раствора танина, окисляемого воздухом в течение различных промежутков времени в щелочной среде. Опыты показали, что на титрование одного и того же количества танина, окисленного в течение

4 час. 30 мин., расходуется бромат-бромидов 1,30 мл
17 час. 30 мин. " " " 1,25 мл
24 час. " " " 1,35 мл

Результаты очень мало отличаются друг от друга. Повидимому, можно сделать вывод, что при титровании бромат-бромидом происходит не окисление танинов, а бромирование их.

На основании проведенной работы можно сделать следующие выводы:

1. Бромат-бромид можно с успехом применять для титрования фенола, галловой кислоты, пирокатехина, танина.

2. Получены четкие кривые титрования для данных веществ.

3. Построены калибровочные кривые для случая титрования галловой кислоты и танина.

4. Получены предварительные данные, доказывающие, что при титровании некоторых органических соединений бромат-бромидом происходит бромирование, а не окисление их.

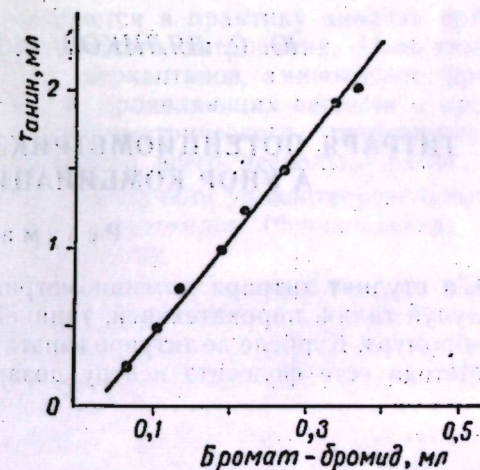


Рис. 4. Калибровочная кривая титрования танина бромат-бромидом

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Михаэлис, Физические методы в органической химии, т. 4., Изд-во иностр. лит., 1955.
2. J. Kubias, S. Pilny, Chem. listy 47, 672 (1953). См.: РЖХимия, № 6, реф. № 9165 (1953).
3. В. Г. Лукьяница, А. С. Некрасов, Докл. АН СССР, 90, 1043 (1953).
4. V. Mašek, Chem. Průmysl, 3, 151 (1953). См.: РЖХимия, № 2, реф. № 13281 (1954).
5. Дополнение к программе международной комиссии по жирам на 1953 г., См.: РЖХимия, № 9, реф. № 25785 (1954).
6. E. G. Wollish, R. J. Colarusso, C. W. Pifir, M. Schmall, Anal. Chem., 26, 1753 (1954).
7. И. М. Кольгоф, Е. Б. Сендэл, Количественный анализ, Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит., 1948.
8. E. Kühni, M. Jakob, H. Großglauser, Pharmac. acta helv., 29, 233 (1954). См.: РЖХимия, № 21, реф. № 49262 (1955).
9. М. А. Портнов, Б. И. Томилов, Ж. анал. химии, 12, вып. 3 (1957).

Ю. С. ЛЯЛИКОВ, В. А. ХОМЕНКО

ТИТРАРЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИКЭ КУ БРОМАТ-БРОМУРЭ
А УНОР КОМБИНАЦИЙ ОРГАНИЧЕ

Резумат

С'а студият титраря потенциометрике ын медну ачид а фенолулуй, ачидулуй галик, пирокатехиней, таниней ку ажуролулу солуцией де бромат-бромурэ. Курбеле де титраре кэпэтата сынт пречисе.

Метода есте фолоситэ пентру дозаря субстанцелор менционате.

В. И. БОДИУ, Ю. С. ЛЯЛИКОВ

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ АЛЬДЕГИДОВ НА
ПЛАТИНОВЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

В последние годы широкое распространение получил полярографический анализ органических веществ [1].

Большое внимание исследователи уделяют механизму восстановления и количественному определению альдегидов и их производных [2—5].

Как известно из литературных данных [6], на ртутном капельном электроде почти все альдегиды восстанавливаются как в щелочной среде, так и в кислой и нейтральной.

Вопрос полярографии альдегидов на твердых электродах весьма мало освещен в литературе. Е. М. Скобец и Н. Н. Атаманенко [7] наряду с другими органическими соединениями исследовали окисление формальдегида и ацетальдегида. Окисление они проводили на платиновом аноде в паре с кадмиевым катодом на фоне 0,1 М раствора сернокислого кадмия.

В последнее время широко внедряется в практику анализа органических веществ метод амперометрического титрования. Известны исследования по определению стирола, меркаптанов, аминокислот, протеина, тиофена, органических оснований, проявляющих веществ и др. Определению альдегидов методом амперометрического титрования на ртутном капельном электроде посвящено всего несколько работ.

Е. В. Зобов и Ю. С. Ляликов [8, 9] получили удовлетворительные результаты при титровании некоторых альдегидов (бензальдегид, карвон, фурфурол) 2,4-динитрофенилгидразином.

Авторы настоящей работы исследовали полярографическое поведение альдегидов на твердых электродах в катодной и анодной областях, а также поведение 2,4-динитрофенилгидразина и димедона с целью применения вышеуказанных веществ для амперометрического титрования альдегидов в катодной и анодной частях.

Стремление избежать некоторых недостатков ртутнокапельного электрода объясняет применение твердых электродов для полярографического анализа. Следует, однако, отметить, что практическое использование твердых электродов в полярографии органических веществ наталкивается на ряд серьезных трудностей, связанных с особенностями физико-химического состояния поверхности твердого электрода в процессах катодной и анодной поляризации [10].

Нами исследовались следующие альдегиды: уксусный, анисовый, корианный, салициловый, бензальдегид, фурфурол и ванилин.

Исследования как в катодной, так и в анодной части велись на платиновом микродисковом вращающемся электроде диаметром 1 мм. Электрод тщательно центрировался в вертикальной плоскости и вращался со скоростью 800—1400 об/мин. При снятии полярограмм применялся гальванометр типа М-194.

Восстановление альдегидов

Восстановление альдегидов исследовалось нами в нейтральной, щелочной и кислой средах. В качестве нейтрального фона применялся 0,2 М раствор сернокислого кадмия, а в качестве щелочного фона был избран щелочной раствор гидрата окиси кальция. В кислой среде восстановление альдегидов исследовалось на фоне 1 н. раствора серной кислоты. Анодом была платиновая пластинка площадью 2 см².

Из всех вышеуказанных альдегидов на платиновых электродах в кислой среде восстанавливается только ванилин. На рис. 1 показана волна ванилина на фоне 1 н. раствора серной кислоты.

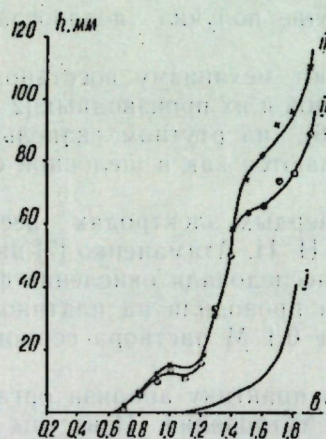


Рис. 1. Полярограммы ванилина на фоне 1 н. раствора серной кислоты: I — фон; II — $c = 0,24$ ммол/л; III — $c = 0,30$ ммол/л

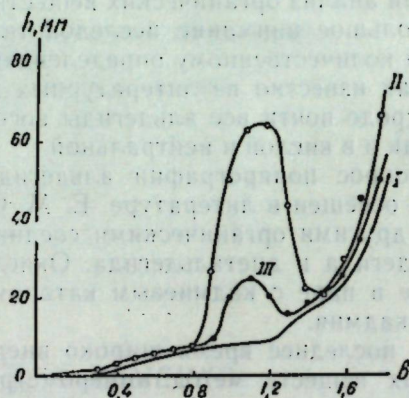


Рис. 2. Полярограммы восстановления уксусного альдегида: I — фон; II — волна уксусного альдегида, $c = 0,06$ мол/л; III — повторно снятая волна

Как видно из рис. 1, площадка предельного диффузионного тока образуется близко к потенциалу выделения водорода, что искажает форму волны. Образование и отрыв пузырьков водорода дают весьма большие колебания в показаниях гальванометра, в результате чего повторно снятые волны сильно отличаются между собой.

Высота первой волны растет от опыта к опыту, в то время как концентрация ванилина в исследуемом растворе остается постоянной. Очевидно, первая волна обусловлена адсорбционными явлениями, которые происходят на поверхности электрода. Вторая волна ванилина растет пропорционально концентрации вещества в растворе.

На фоне гидрата окиси кальция нами была получена волна восстановления уксусного альдегида (рис. 2). Волна имеет форму пика с вершиной при потенциале — 1,1 в относительно платинового анода. Высота волны весьма непостоянна. Она резко снижается от опыта к опыту. Происходит своеобразное «отравление» электрода.

Для восстановления первоначального состояния поверхности электродов платиновая пластинка прокаливается в пламени горелки в течение 0,5 минуты и обрабатывалась концентрированной азотной кислотой. Эта операция проводилась 3—4 раза. Микродисковый электрод очищался шлифованием. Для получения близких между собой результатов такую обработку электродов необходимо проводить после каждого опыта. Необходимо отметить, что даже при таком способе очистки электродов абсолютно точно воспроизводимые результаты не были получены. Лучшие результаты получены при механической очистке обоих электродов. На рис. 3 показана воспроизводимость полярограмм уксусного альдегида (после каждого опыта электроды очищались механически).

Очистка электродов методом анодной деполяризации дает неудовлетворительные результаты.

Необходимо отметить, что если на свежеччищенных электродах проводить сначала 2—3-кратную анодную поляризацию, а потом снимать волну уксусного альдегида в катодной части, то первая волна получается обычной формы с четкой площадкой предельного диффузионного тока, а при последующих снятиях полярограмм волны имеют формы пиков и высота их уменьшается.

На основе проведенных опытов можно сделать вывод, что большая зависимость высоты волны уксусного альдегида от состояния поверхности электродов делает количественное определение уксусного альдегида на твердых электродах, в отличие от неорганических ионов, затруднительным.

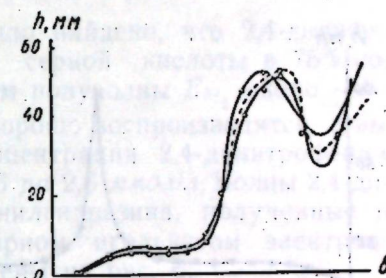


Рис. 3. Воспроизводимость полярограмм уксусного альдегида после механической очистки электродов

Окисление альдегидов

Окисление альдегидов исследовалось нами на фоне 0,2 М раствора сернокислого кадмия и на фоне насыщенного раствора гидрата окиси кальция. Анодом служил платиновый микродисковый электрод тех же размеров, что и при восстановлении альдегидов; катодом — платиновая или кадмиевая пластинка.

Применяя кадмиевую пластинку в качестве катода в паре с платиновым микродисковым анодом на фоне 0,2 М раствора сернокислого кадмия, мы получили волну уксусного альдегида, аналогичную указанной в литературе [7], а также волны бензальдегида, салицилового альдегида и ванилина. Волны достаточно четкие, но только для больших концентраций определяемого вещества (0,01—0,1 мол/л). Поэтому их можно использовать только для идентификации альдегидов.

При окислении альдегидов, как и при восстановлении, наблюдается аналогичная картина «отравления» твердых электродов. Волны, снятые при одинаковых условиях, быстро уменьшают свою высоту от опыта к опыту, например волны окисления бензальдегида и, особенно, ванилина.

Замечено существенное влияние состояния поверхности микродискового электрода на форму волны ванилина на фоне сернокислого кадмия. При хорошо отшлифованной поверхности волна имеет форму острого пика, в то время как при прубой шлифовке острый пик исчезает и появляется площадка предельного диффузионного тока (рис. 4).

Окисление альдегидов проводили также на платиновом микродисковом аноде в паре с платиновым катодом на фоне 0,2 М раствора сернокислого кадмия. В этих условиях была получена волна только для ванилина. Волна имеет форму пика с вершиной при потенциале около +0,5 в относительно платинового катода. Аналогичная волна получается при окислении ванилина на фоне насыщенного раствора гидрата окиси кальция. Потенциал пика в этом случае около +0,8 в относительно платинового катода (рис. 5). В результате сильного «отравления» электродов повторные волны имеют незначительную высоту или даже полностью исчезают.

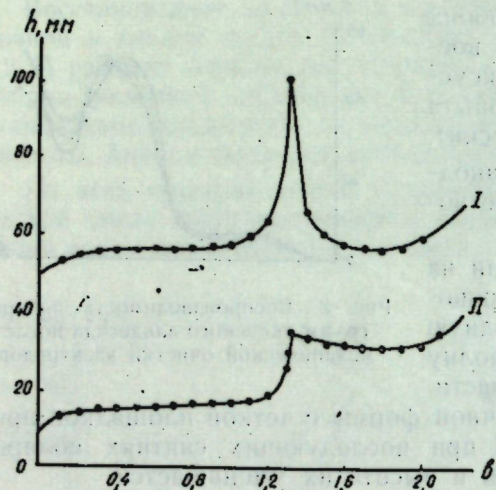


Рис. 4. Зависимость формы волны ванилина от состояния поверхности микродискового электрода: I — хорошо отшлифованная поверхность; II — грубая шлифовка поверхности

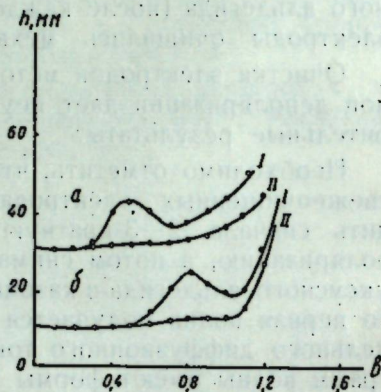


Рис. 5. Полярограммы окисления ванилина на платиновых электродах: а — на фоне 0,2 М раствора сернокислого кадмия; б — на фоне насыщенного раствора гидрата окиси кальция; I — на чистых электродах; II — повторно снятые волны

Для получения воспроизводимых результатов предварительная обработка электродов проводилась как указано выше.

Для других альдегидов (бензальдегида, салицилового, уксусного и др.) не были получены волны окисления как на фоне 0,2 М раствора сернокислого кадмия, так и на фоне насыщенного раствора гидрата окиси кальция с применением платинового вращающегося микродискового анода в паре с платиновым катодом.

Сильное «отравление» твердых электродов при окислении альдегидов, а также низкая чувствительность реакции не дает возможности применить твердые электроды для прямого полярографирования альдегидов в анодной части.

Полярографическое поведение 2,4-динитрофенилгидразина на твердых электродах

Известно, что 2,4-динитрофенилгидразин хорошо восстанавливается на ртутном капельном электроде в нейтральных и кислых фонах, образуя две четко выраженные волны [8, 9].

Представляло интерес исследовать полярографическое поведение 2,4-динитрофенилгидразина на платиновых электродах с целью применения его для амперометрического титрования альдегидов. Полярогра-

фическое поведение 2,4-динитрофенилгидразина изучалось как в катодной, так и в анодной части.

Восстановление 2,4-динитрофенилгидразина проводили на стационарном игольчатом электроде, на стационарном и вращающемся микродисковом электродах. Игольчатый платиновый микроэлектрод изготовили из проволоки диаметром 0,5 мм и длиной 5 мм, а микродисковый электрод — из платиновой проволоки диаметром 1 мм. Раствор 2,4-динитрофенилгидразина готовили по методике, описанной Шрайнером и Фьюсоном [11].

В результате проведенных опытов было найдено, что 2,4-динитрофенилгидразин на фоне 0,05 н. раствора серной кислоты в 75%-ном спирте дает хорошую волну с потенциалом полу волны $E_{1/2}$ около -1 в относительно платинового анода. Волны хорошо воспроизводятся, а высота волны прямо пропорциональна концентрации 2,4-динитрофенилгидразина в пределах концентрации от 0,5 до 2,6 ммол/л. Волны 2,4-динитрофенилгидразина, полученные на стационарном игольчатом электроде, изображены на рис. 6.



Рис. 6. Полярограммы восстановления 2,4-динитрофенилгидразина: I — фон; II — $c = 0,0624$ ммол/л; V — $c = 2,56$ ммол/л

Рис. 7. Волна 2,4-динитрофенилгидразина на фоне 1 н. раствора серной кислоты: I — волна на чистых электродах; II, III — повторно снятые волны

Восстановление 2,4-динитрофенилгидразина аналогично происходит и на стационарном микродисковом электроде. Если же применить вращающийся микродисковый электрод, то волны получаются несколько выше, но сильно вытянутые, что затрудняет измерение их высоты. Предельный диффузионный ток наблюдается при потенциале от $-1,3$ до $-1,4$ в относительно платинового анода, что практически совпадает с началом волны выделения водорода, который мешает вести точный отсчет показаний гальванометра.

Восстановление 2,4-динитрофенилгидразина исследовалось нами также на фоне 1 н. раствора серной кислоты, на фоне 1 н. раствора серной кислоты в 75%-ном метаноле, этаноле и бутаноле, а также и при меньших концентрациях соответствующих спиртов в составе фона.

На фоне 1 н. раствора серной кислоты наблюдаются две волны: $E_{1/2}$ для первой волны примерно равен $-1,1$ в, а $E_{1/2}$ для второй волны — примерно $-1,25$ в относительно платинового анода. Вторая волна имеет ярко выраженный максимум при потенциале $-1,3$ в. Применяя в качестве фона 1 н. раствор серной кислоты, мы наблюдали сильное «отравление» электродов 2,4-динитрофенилгидразином. Повторно снятая волна уменьшает свою высоту более чем наполовину, а последующие волны исчезают полностью (рис. 7). Применяя спиртово-кислотные фо-

ны, мы наблюдали всегда одну волну, высота которой меньше, чем на фоне 1 н. раствора серной кислоты. Было установлено, что метанол или этанол в составе фона может в значительной степени устранить явление «отравления» платинового электрода, если концентрация вышеуказанных спиртов достигает 75%. *n*-Бутиловый спирт резко снижает высоту волны 2,4-динитрофенилгидразина и не оказывает почти никакого влияния на сохранение состояния поверхности платинового электрода.

На высоту волны 2,4-динитрофенилгидразина влияет и метод предварительной обработки анода. На рис. 8 показаны две полярограммы 2,4-динитрофенилгидразина, снятые на вращающемся платиновом микродисковом катоде. Первая полярограмма снята после очистки анода механическим путем, а вторая — на аноде, очищенном концентрированной азотной кислотой с последующим прокаливанием на горелке. Обработка концентрированной азотной кислотой активизирует электрод, в результате чего высота волны увеличивается.

Так как большие концентрации спирта в составе фона хорошо сохраняют состояние поверхности электрода, была сделана попытка снимать полярограммы на фоне 1 н. раствора серной кислоты с последующим промыванием электродов в чистом метаноле или этаноле. Такой метод оказался неэффективным, так как электроды восстанавливаются только частично. Очистка электродов промыванием эфиром, хлороформом, концентрированным раствором щелочи, а также методом анодной деполяризации не дала никаких положительных результатов.

Единственными эффективными методами оказались механическая очистка и промывка анода в концентрированной азотной кислоте с последующим прокаливанием в окислительном пламени горелки. В этом случае микродисковый катод очищался механически.

Для уменьшения адсорбции органических веществ на поверхности электродов применялся смешанный фон (20 мл 1 н. раствора серной кислоты в 30%-ном этаноле и 5 мл насыщенного раствора хлористого натрия). Влияние хлора оказалось весьма незначительным.

Исследовалось также восстановление 2,4-динитрофенилгидразина на фоне диоксиана. В этих условиях волна восстановления 2,4-динитрофенилгидразина не была получена.

Проведенные исследования по окислению 2,4-динитрофенилгидразина на платиновых электродах в 1 н. растворе серной кислоты и в 0,1 н. растворе хлористого калия показали отрицательные результаты.

Отрицательные результаты были получены и при исследовании полярографического поведения димедона на платиновых электродах в катодной части на фоне 1 н. раствора серной кислоты и 0,1 н. раствора хлористого калия.

Амперометрическое титрование альдегидов

Для амперометрического титрования альдегидов использовалось свойство 2,4-динитрофенилгидразина восстанавливаться на платиновом катоде.

Амперометрическое титрование альдегидов проводили на установке с вращающимся микродисковым платиновым катодом. Скорость вра-

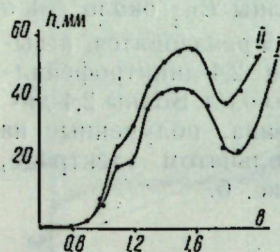


Рис. 8. Полярограммы 2,4-динитрофенилгидразина на платиновых электродах: I — анод очищен механически; II — анод очищен концентрированной азотной кислотой

щения электрода была 1400 об/мин. Быстрое вращение необходимо для хорошего перемешивания раствора и быстрого укрупнения осадка. Анодом служила платиновая пластинка. Кривые титрования строили на основе замера силы диффузионного тока 2,4-динитрофенилгидразина. Для получения воспроизводимых результатов электроды очищали после каждого опыта. Растворы определяемых альдегидов готовили из свежеперегнанных веществ в 30%-ном этаноле. Титр раствора рассчитывали по взятой навеске и проверяли весовым методом. В качестве фона применяли 1 н. раствор серной кислоты. Раствор 2,4-динитрофенилгидразина добавляли из микробюретки по 0,05—0,1 мл. После прибавления реактива выжидали 1—3 минуты (время, необходимое для полного протекания реакции), после чего накладывали потенциал в $-1,4$ в. Показания гальванометра снимали спустя 15—20 секунд.

Если применять в качестве фона 0,05 н. раствор серной кислоты в 75%-ном этаноле, кривые титрования получаются нечеткие, что приводит к большим ошибкам при определении конечной точки. Резкое снижение величины диффузионного тока обусловлено как наличием больших количеств спирта в растворе, так и наличием осадка.

Кривые титрования большинства альдегидов 2,4-динитрофенилгидразином имеют \wedge форму. Несколько иную форму имеет кривая титрования уксусного альдегида (рис. 9). Это связано с растворимостью осадка соответствующего гидразона.

Так как ванилин способен сам восстанавливаться на платиновых электродах при потенциале $-1,4$ в, то кривая титрования имеет ∇ форму. Вторая часть кривой нечеткая. Это связано с тем, что до конечной точки титрования электроды частично «отравляются» ванилином и теряют способность регистрировать истинную величину диффузионного тока 2,4-динитрофенилгидразина.

Кривая титрования для фурфурола нами не была получена. Это связано, очевидно, с быстрым и сильным «отравлением» электродов, так как впоследствии на этих электродах без тщательной и многократной очистки работать невозможно.

При титровании вышеуказанных альдегидов сохраняется прямая зависимость между концентрацией альдегида и количеством 2,4-динитрофенилгидразина, израсходованного на титрование. Калибровочные графики представляют собой прямые линии в пределах концентраций от 0,2 до 1,5 ммол/л. Результаты анализов исследованных нами альдегидов сведены в нижеследующую таблицу.

На основе полученных данных можно утверждать, что ароматические альдегиды в основном дают удовлетворительные результаты. Ошибка опыта $\pm 6\%$ в пределах концентраций от 0,2 до 1,5 ммол/л.

Уксусный альдегид дает весьма заниженные результаты даже при сравнительно больших концентрациях в результате медленного образования осадка и растворимостью соответствующего гидразона.

Неудовлетворительные результаты, полученные для ванилина, связаны с нечеткостью кривой титрования, о чем было сказано выше.

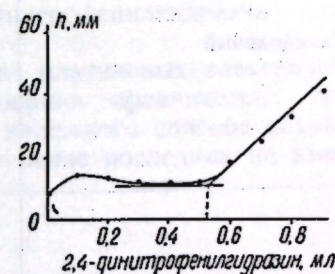


Рис. 9. Кривая титрования уксусного альдегида 2,4-динитрофенилгидразином

Результаты анализа альдегидов на платиновых электродах методом амперометрического титрования

Вещество	Количество вещества, ммол/л		Относительная ошибка, %
	взято	найдено	
Бензальдегид	0,27	0,27	—
	0,54	0,54	—
	0,81	0,83	+3,7
	1,08	1,03	-4,7
Салициловый	0,38	0,38	—
	0,52	0,52	—
	0,75	0,75	—
	1,12	1,08	-3,7
	1,50	1,42	-5,6
Уксусный	1,20	0,90	-25,0
	2,40	2,05	-23,0
	3,60	2,80	-22,0
	4,80	4,03	-16,0
Коричный	0,20	0,21	+5,0
	0,40	0,40	—
	0,60	0,59	-1,7
	0,80	0,76	-5,0
	1,00	0,95	-5,0
Анисовый	0,32	0,30	-6,0
	0,64	0,65	+1,5
	0,96	0,94	-2,0
	1,28	1,20	-6,3
Ванилин	0,12	0,10	-6,7
	0,24	0,24	+6,6
	0,36	0,32	-11,2
	0,60	0,52	-13,2

Нами также проводилось титрование 2,4-динитрофенилгидразина растворами альдегидов. Кривая титрования получается нечеткая, что затрудняет определение конечной точки. Прибавление активированного угля для более быстрого укрупнения осадка не дало никаких положительных результатов.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано полярографическое поведение некоторых альдегидов на твердых электродах (платиновом и кадмиевом) в катодной и анодной областях.
2. Исследовано полярографическое поведение 2,4-динитрофенилгидразина и димедона на платиновых электродах.
3. Установлено чрезвычайно сильное «отравление» платиновых электродов органическими веществами (альдегидами и 2,4-динитрофенилгидразином).
4. Исследованы разные способы очистки электродов.
5. Была сделана попытка применить 2,4-динитрофенилгидразин для амперометрического титрования альдегидов.
6. Исследования показали, что применение платиновых электродов для полярографии и амперометрического титрования органических веществ связано с большими трудностями. Без надежного способа сохранения состояния поверхности электродов применение последних не имеет никаких перспектив.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Коршунов, Заводская лаборатория, XXIV, № 5 (1958).
2. Л. Н. Петрова, Е. Н. Новикова, Ж. прикл. химии, 28, 219 (1955).
3. И. А. Коршунов, З. Б. Кузнецова, Л. Н. Сазанова, А. С. Кириллова, Заводская лаборатория, XVI, № 2 (1950).
4. И. А. Коршунов, З. Б. Кузнецова, Л. Н. Сазанова, А. С. Кириллова, Рефераты докладов на Совещании по электрическим методам анализа. Январь 1950 г., Изд-во АН СССР, 1949, стр. 51.
5. А. А. Добринская, М. Б. Нейман, Рефераты докладов на Совещании по электрохимии (АН СССР. Отд. хим. наук), Изд-во АН СССР, 1950, стр. 89.
6. Т. А. Крюкова, С. И. Синьякова, Т. В. Арефьева, Полярографический анализ, Госхимиздат, 1959.
7. Е. М. Скобец, Н. Н. Атаманенко, Заводская лаборатория, XV, 1291 (1949).
8. Е. В. Зобов, Ю. С. Ляликов, Ж. анал. химии, 11, 459 (1956).
9. Е. В. Зобов, Канд. дисс., Кишинев, 1956.
10. В. И. Гинзбург, Ж. физ. химии, 33, № 7 (1959).
11. Р. Шрайнер, Р. Фьюсон, Систематический качественный анализ органических соединений, Изд-во иностр. лит., 1950.

В. И. БОДЮ, Ю. С. ЛЯЛИКОВ

ТИТРАРЯ АМПЕРОМЕТРИКЭ А АЛДЕХИДЕЛОР КУ АЖУТОРУЛ
ЭЛЕКТРОЗИЛОР ДЕ ПЛАТИНЭ

Резумат

С'а черчетат оксидаря ши редучеря алдехиделор, 2,4-динитрофенилхидразиней ши а димедонулуй пе електрозий солизь (платинэ ши кадмиу) прин метода поларографикэ.

С'а констатат феноменул «отрэврий» електрозилор солизь де кэтре субстанцеле органиче.

С'ау студият диферите методе де рестабилире а супрафецей електрозилор.

А фост фолоситэ 2,4-динитрофенилхидразина пентру дозаря алдехиделор прин метода титрэрий амперометриче.

С'а стабилит, кэ фолосиря електрозилор де платинэ пентру дозаря субстанцелор органиче прин метода поларографикэ (титраре амперометрике) поате фи ефикаче нумаи дупэ ынлэтураря комплектэ а феноменулуй де «отрэвире» а електрозилор.

Б. В. ЛИПИС, Ю. С. ЛЯЛИКОВ, Л. Г. МАДАН

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЬДЕГИДОВ
В КОНЬЯЧНЫХ СПИРТАХ

Цветные реакции альдегиды дают с рядом реактивов. В уксусной среде с резорцином получается устойчивая интенсивная желтая и оранжевая окраски [1]. Н-кислота и ее натриевая соль окрашивают альдегиды в присутствии серной кислоты в желтый цвет. Муравьиный альдегид в кислой среде с 1-метил-2-йод-3, 5, 6-триоксиинидолом дает интенсивное синее окрашивание раствора. С этим же реактивом уксусный, масляный и анисовый альдегиды, фурфурол, *о*-, *м*-, *п*-нитробензальдегид и диметилбензальдегид образуют розовые, фиолетовые, красные и оранжевые продукты [2].

Известны цветные реакции альдегидов с фуксинсернистой кислотой, диазобензолсульфокислотой, смесью фенилгидразиндиазобензолсульфокислоты и *м*-фенилендиамином [3]. При взаимодействии формальдегида с сернокислым раствором коденна в присутствии окислителя возникает синее окрашивание. Реакция пропионового альдегида с нингидрином в присутствии серной кислоты также приводит к окрашенному продукту [4]. Окрашенные продукты получают при взаимодействии альдегидов с 2,4-динитрофенилгидразином, метилвиолетом и флороглюцином.

В настоящем сообщении приводятся результаты опытов по определению альдегидов, входящих в состав вина и коньяков с помощью флороглюцина.

При реакции уксусного альдегида в сильно щелочной среде (NaOH) с флороглюцином возникает розово-красное окрашивание, переходящее в фиолетовое. В кислой среде окраска имеет место, но при этом выпадает осадок и раствор остается мутным.

Салициловый альдегид реагирует с флороглюцином с образованием окраски, но в кислой среде происходит помутнение раствора, а в щелочной не наблюдается прямой зависимости между концентрацией (С) альдегида и оптической плотностью (D) (табл. 1).

Формальдегид, масляный и изовалерьяновый альдегиды в щелочной среде окрашиваются флороглюцином. Однако интенсивность окраски этих растворов с течением времени изменяется и не наблюдается пропорцио-

Таблица 1

Зависимость оптической плотности от концентрации салицилового альдегида

С салицилового альдегида, мг/л	D
1,53	0,14
3,06	0,15
4,59	0,16
6,12	0,23
7,65	0,26
9,18	0,28

нальности между концентрацией и оптической плотностью. Оптическая плотность растворов вышеуказанных альдегидов зависит от экспозиции (табл. 2).

Таблица 2

Зависимость оптической плотности от времени

Название альдегида	Концентрация альдегида, мг/л	Изменение оптической плотности во времени				
		мин				
		5	10	15	20	25
Формальдегид	0,015	0,12	0,13	0,34	0,24	0,31
	1,630	0,29	0,33	0,54	0,41	0,55
	2,445	0,365	0,45	0,69	0,51	0,80
Масляный	0,80	0,02	0,04	0,11	0,07	—
	1,60	0,05	0,14	0,18	0,08	—
Изовалерьяновый	2,40	0,07	0,14	0,20	0,08	—
	3,20	0,08	0,14	0,20	0,10	—

Известна весьма чувствительная цветная реакция на флороглюцин со спиртовым раствором ванилина в концентрированной соляной кислоте. Исследование этой реакции показало, что взаимодействие ванилина с флороглюцином в присутствии концентрированной соляной кислоты (уд.в. 1,18) приводит к цветным растворам, оптическая плотность которых пропорциональна концентрации ванилина.

Определение содержания ванилина в коньячных спиртах и коньяках — весьма трудоемкая и длительная работа. Так, определение ванилина по методу, предложенному Е. Н. Валюженич [5], занимает несколько часов. По содержанию ванилина можно судить о качестве коньячных спиртов и сроках их выдержки. Исходя из этого, мы применили флороглюциновую реакцию на ванилин для количественного определения его в коньячных спиртах.

Вначале была проведена реакция флороглюцина с другими составными частями коньячного спирта, а также установлена зависимость между величиной оптической плотности и концентрацией ванилина, введенного в коньячный спирт.

Было исследовано поведение разных альдегидов в чистых растворах, а также введенных в свежий коньячный спирт.

Алифатические альдегиды — формальдегид, уксусный и масляный — с флороглюцином в солянокислом растворе цветных реакций не дают.

Ароматические альдегиды — салициловый, коричный, бензойный — приводят к образованию окраски иного цвета, чем ванилин: желто-зеленой, коричневой, либо приближающейся к окраске ванилина, но в этом случае появляется муть, выпадает осадок окрашенного вещества, а раствор обесцвечивается.

Влияние этих альдегидов было проверено и другим путем. В коньячный спирт вводились альдегиды. С такого рода модельными растворами проводилась флороглюциновая реакция и измерялась оптическая плотность. Оказалось, что введение масляного и изовалерьянового альдегидов не изменяло оптической плотности, а коричный и салициловый — вызывали помутнение.

Известно, что гидроксиметилфурфурол в портвейне можно определить колориметрически солянокислым раствором флороглюцина. Проверка этой реакции на молдавских винах не дала положительных результатов.

Несмотря на это, было проверено поведение фурфурола с растворами флороглюцина в солянокислой среде. Оказалось, что при этих условиях малые концентрации фурфурола дают зеленовато-желтую окраску. При увеличении концентрации фурфурола окраска темно-зеленая и выпадает черный осадок.

Прибавление фурфурола к раствору ванилина в коньячном спирте изменяет оптическую плотность, однако прямой зависимости между концентрацией фурфурола и интенсивностью окраски не наблюдается (табл. 3).

Таблица 3

Зависимость оптической плотности от концентрации фурфурола

Концентрация фурфурола, мг/л	Изменение оптической плотности при экспозиции			
	мин			
	0	3	5	10
—	0,46	0,59	0,59	0,55
6,9	0,70	1,00	0,92	—
9,1	0,75	1,00	1,00	—
11,5	0,78	1,00	1,00	—
13,8	0,83	1,01	1,01	—

Спустя пять минут испытуемые растворы мутнеют. Прибавление фурфурола и флороглюцина к коньячному спирту изменяет оптическую плотность в первый момент, а спустя 3—5 минут величина ее уменьшается и становится равной для коньячного спирта без добавки фурфурола (табл. 4).

Таблица 4

Данные определения оптических плотностей растворов коньячных спиртов с фурфуролом и без фурфурола

Название коньячных спиртов	Изменение оптической плотности при экспозиции							
	без фурфурола				с добавкой фурфурола			
	мин							
	0	3	6	12	0	3	6	12
Свежеперегнанный	0,29	0,27	0,27	0,25	0,31	0,30	0,27	0,27
Выдержанный 1940 г.	0,68	0,68	0,68	0,64	0,74	0,69	0,68	0,68

Было также проверено влияние танина на флороглюцин. Танин с солянокислым раствором флороглюцина в больших концентрациях (1%) дает муть, а в малых (0,1%) — слабую зеленоватую окраску, не влияющую на величину оптической плотности.

Таким образом, можно считать, что испытанные вещества не влияют на величину оптической плотности испытуемого спирта, которая, следовательно, определяется концентрацией ванилина.

В процессе работы было установлено, что интенсивность окрашенного продукта ванилина с флороглюцином изменяется при стоянии раствора. Поэтому были проведены измерения оптической плотности раствора в зависимости от экспозиции. Оказалось, что интенсивность окраски не изменяется в отрезке времени между 2 и 5 минутами после приготовления раствора.

Для определения ванилина в чистых растворах была измерена оптическая плотность при разных концентрациях ванилина, от 10 до 120 мг/л. Прямая зависимость наблюдается в пределах 0—60 мг/л.

Произведен расчет уравнения калибровочной кривой и средней квадратичной ошибки; последняя равна $\pm 0,78\%$ (относительных).

Оптическая плотность растворов ванилина, добавленных к спирту-ректификату и коньячному спирту, прямо пропорциональна концентрации ванилина (рис. 1 и 2).

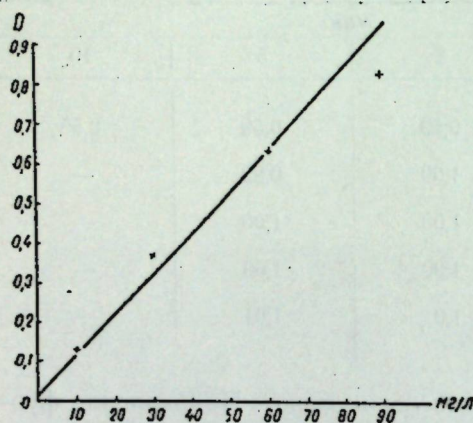


Рис. 1. Зависимость оптической плотности растворов ванилина, добавленных к спирту-ректификату

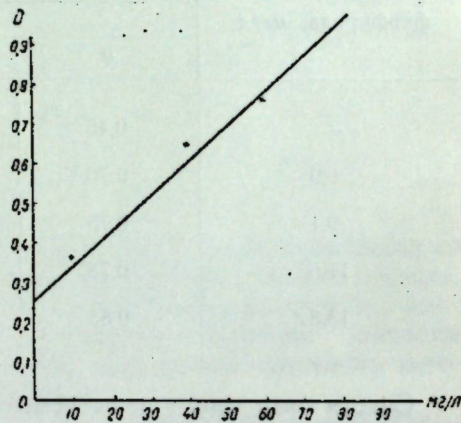


Рис. 2. Зависимость оптической плотности растворов ванилина, добавленных к коньячному спирту

В результате проведенных опытов была принята следующая методика определения ванилина в коньячных спиртах.

Необходимые реактивы:

1%-ный раствор флороглюцина в концентрированной соляной кислоте (уд. в. 1,19);

концентрированная соляная кислота;

стандартный раствор ванилина (100 мг ванилина растворяют в 100 мл спирта, 10 мл этого раствора смешивают с соляной кислотой (уд. в. 1,19) в мерной колбе на 100 мл и доливают соляной кислотой до метки).

1%-ный раствор бисульфита натрия (18,9 г безводного Na_2SO_3 растворяют в воде, добавляют 150 мл 1 н. H_2SO_4 и доводят до 1 л);

фосфатный буфер с $\text{pH}=7$ (3,35 г KH_2PO_4 , 15 г Na_2HPO_4 в 1 л воды);

0,1 н. раствор йода;

0,01 н. раствор йода;

0,01 н. раствор тиосульфита натрия;

1%-ный раствор крахмала.

Содержание ванилина в реактиве устанавливают йодометрически. Для этого 100 мг ванилина растворяют в 100 мл спирта. 10 мл этого раствора разбавляют в мерной колбе на 100 мл водой. Отсюда берут 25 мл раствора и вливают в колбу с притертой пробкой, добавляют 50 мл фосфатного буфера с $\text{pH}=7$ и 10 мл 1%-ного бисульфита натрия. Колбу закрывают притертой пробкой, взбалтывают и оставляют на 30 минут для связывания ванилина с бисульфитом. Затем оттитровывают избыток бисульфита 0,1 н. раствором йода в присутствии 1%-ного крахмала до слабого голубого окрашивания. Окраску снимают прибавлением одной-двух капель 0,01 н. раствора тиосульфита. Затем разрушают альдегидсульфитное соединение ванилина 1 г бикарбоната натрия и выделившийся сульфит титруют 0,01 н. раствором йода. 1 мл 0,01 н. раствора йода соответствует 0,76 мг ванилина.

Построение калибровочного графика

0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,5 мл солянокислого раствора ванилина вливают в мерную колбу на 25 мл. Прибавляют в каждую колбу 1 мл солянокислого раствора флороглюцина и доводят до метки соляной кислотой (уд. в. 1,19).

Окрашенные растворы колориметрируют с синим светофильтром (450 мкм) спустя две минуты после приготовления каждого раствора в кювете фотоколориметра (ФЭК-М) с толщиной слоя 10 мм.

По полученным результатам строят график, нанося величину оптической плотности на ось ординат, а концентрацию ванилина на ось абсцисс (рис. 3).

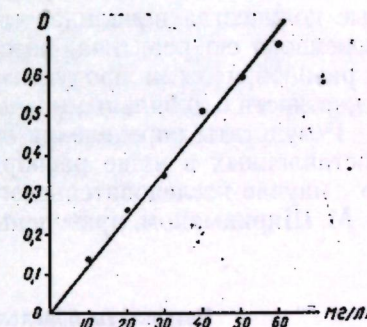


Рис. 3. Зависимость оптической плотности от концентрации растворов ванилина

Техника определения ванилина в коньячном спирте

К 2,5 мл спирта в мерной колбе на 25 мл прибавляют 1 мл свежеприготовленного 1%-ного солянокислого раствора флороглюцина и доводят до метки соляной кислотой (уд. в. 1,19).

Раствор колориметрируют спустя 2 минуты с синим светофильтром (450 мкм) в кювете с толщиной слоя жидкости 10 мм. Если величина оптической плотности выходит за пределы графика (концентрация ванилина более 60 мг/л), то следует повторить определение, взяв меньшее количество спирта.

Концентрацию ванилина в спирте находят по калибровочному графику.

Достоверность наших данных подтвердилась методом добавок (табл. 5).

Сравнивали данные, полученные нашим методом, с данными, определенными другими методами, в частности методом Е. Н. Валюженич и М. Ф. Поповой и официальным методом американской ассоциации агрохимиков [6].

Данные сравнительного определения ванилина по предложенному нами методу и по методу Е. Н. Валюженич помещены в табл. 6. Второй метод (принятый для ванили) не дал положительных результатов.

Таблица 5

Результаты определения разных количеств ванилина, добавленных к коньячному спирту

Количество ванилина мг/л		Относительная ошибка, %
прибавлено	найдено	
10	10	±0
30	32	-0,6
40	47	-1,7
60	59	+1,6

Средняя ошибка ±0,9

Как видно из табл. 6, по методу Валюженич получают завышенные количества ванилина, что можно объяснить неспецифичностью примененного ею реактива, который может давать окрашенные соединения с разнообразными продуктами, входящими в состав коньячного спирта, в частности с дубильными веществами.

Результаты определения ванилина в коньячных спиртах, любезно предоставленных в наше распоряжение научным сотрудником Молдавского научно-исследовательского института пищевой промышленности Э. М. Шприцманом, приведены в табл. 7.

Таблица 7

Результаты определения ванилина в коньячных спиртах

Название коньячного спирта	Содержание ванилина, мг/л
Болгарский свежеперегнанный	20,5
Молдавский свежеперегнанный	20,5
Выдержанный до 1 года	31,4
" 1 год	43,0
" 3 года	28,0
" 11 лет	49,2
Армянский 1952 г.	71,0
Молдавский 1946 г. (Грушево)	69,0
Армянский 1940 г.	66,8
Грузинский Финь-Шампань 1932 г.	210,0
Спирт грузинский 1925 г.	86,0

Продолжение таблицы

Название коньячного спирта	Содержание ванилина, мг/л
Опытный	72,0
" № 1	76,0
" № 2	61,6
" № 3	69,0
" № 4	33,6
" № 5	67,2
" № 6	47,0

Попытка определить ванилин в винах не увенчалась успехом из-за изменения окраски вина от прибавления соляной кислоты. Применить флороглюцин к коньякам также нельзя, так как в нем присутствует колер, который при прибавлении к нему флороглюцина вызывает помутнение анализируемого раствора и резко увеличивает оптическую плотность.

ЛИТЕРАТУРА

1. РЖХимия, № 20, реф. № 67346 (1958).
2. РЖХимия, № 11, реф. № 32826 (1956).
3. РЖХимия, № 12, реф. № 36232 (1956).
4. РЖХимия, № 1, реф. № 676 (1955).
5. Биохимия виноделия, сб. 1, Изд-во АН СССР, 1947.
6. Official methodes of analysis of the association of official agricultural chemists, Eighth Edition, 1953.

Б. В. ЛИПИС, Ю. С. ЛЯЛИКОВ, Л. Г. МАДАН

ДЕТЕРМИНАРЯ КОЛОРИМЕТРИКЭ А АЛДЕХИДЕЛОР ЫН АЛКООЛ ДЕ КОНЯК

Резумат

С'а черчетат о реакцие колоратэ а унуи рынд ынтрег де алдехиде ку флуороглучин ын диферите медий.

Реакция с'а доведит а фи спечификэ нумаи пентру ванилинэ ын меду ачид путерник (HCl). Пе база резултателор кэпэте а фост елаборатэ о методэ колориметрикэ де детерминаре а ванилиней ын медий алкооличе ши ын алкоол де коньяк.

Метода есте спечификэ ши дэ резултате дестул де екзакте.

Ш. Е. ВАССЕРШТЕЙН, Б. В. ЛИПИС, Ю. С. ЛЯЛИКОВ

ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЬДЕГИДОВ В ВИНАХ

Альдегиды и их соединения являются естественной составной частью вина и наряду с другими веществами определяют его аромат и вкус.

Поэтому определение количества альдегидов может служить мерой изменений качества вина. Ухудшение вкусовых достоинств столовых неокисленных вин обычно связано с увеличением в них концентрации альдегидов. Наоборот, крепкие малоокисленные и окисленные вина содержат большие количества альдегидов и их ацеталей и увеличение этих компонентов придает таким винам типичный аромат и вкус.

Вследствие летучести и реакционной способности альдегидов количественное определение их представляет некоторые трудности. При анализе вина в большинстве случаев альдегиды нужно отделять от других составных частей вина.

В принятых в настоящее время методах анализа отделение альдегидов производится дистилляцией в определенных условиях. Однако и при соблюдении этих условий может происходить новообразование альдегидов, что часто приводит к неоднозначным результатам. Этим недостатком страдает и основной метод определения альдегидов в винах и коньяках — объемный йодометрический.

Объемный метод основан на связывании уксусного альдегида раствором бисульфита натрия в поглотительной колонке [1]. Уксусный альдегид отгоняется из исследуемой жидкости при протягивании воздуха. Избыток бисульфита окисляется йодом и затем, после разрушения альдегидсульфитного соединения, выделившийся сульфит точно оттитровывается йодом. Для того чтобы в процессе перегонки уксусного альдегида не происходило омыление ацетала в исследуемой жидкости, в нее прибавляют щелочь до слабощелочной реакции.

По методике, предложенной Г. Г. Агабальянцем и О. С. Савенковой [2], перегонку ведут при щелочной реакции исследуемого продукта, а разрушение альдегидсульфитного соединения производят боратным буферным раствором с pH=9,5. Перегонка идет хорошо, но титрование очень замедленно и трудно определить конец реакции. Поэтому велика ошибка опыта и нет сходимости результатов.

Немецкие авторы Кильгофер и Ауман [3] применяют несколько видоизмененную методику: перегонку проводят при слабокислой реакции продукта (подкисление ведут о-фосфорной кислотой), а разрушение альдегидсульфитного соединения производят двууглекислой содой. В этом случае титрование идет значительно быстрее и переход окраски довольно ясный. Но ошибки опыта в параллельных определениях довольно значительны, очевидно, за счет кислой реакции продукта при перегонке:

Количество вина Херес (обр. 1), мл	5	5	5
Количество 0,01 н. раствора йода, мл	6,6	1,9	1,2

На основе этих двух методик, применяя перегонку при щелочной реакции продукта и разрушение альдегидсульфитного соединения бикарбонатом натрия, мы получили для уксусного альдегида значительно лучшую сходимость результатов в параллельных опытах:

Количество уксусного альдегида, мл	1	1	2
Количество 0,01 н. раствора йода, мл	3,6	3,5	7,2

Нами проводились определения альдегидов по методике, предложенной А. В. Короткевичем и Б. Н. Ефимовым [4]. Эта методика отличается простотой перегонки: не нужен водоструйный насос, конец холодильника прямо погружается в поглотительную смесь. Альдегидсульфитное соединение разрушается раствором борной кислоты в 2 н. растворе едкого натра.

Титрование идет хорошо и результаты сходимы, что позволяет считать его лучшим из объемных методов:

Количество вина Херес (обр. 2), мл	10	10	10
Количество 0,01 н. раствора йода, мл	21,9	21,9	22,2

Определение ацетала сводится к повторному определению уксусного альдегида в той же пробе (освобожденной от свободного уксусного альдегида) после омыления ацетала соляной кислотой. От найденного количества уксусного альдегида второго определения переходят к содержанию ацетала [1]. Следует отметить, что сходимости в параллельных опытах при определении ацеталей вина зачастую нет:

Количество вина, взятого на определение, мл	Портвейн Ниспоренского винозавода			Красное сладкое Бравичского винозавода	
	25	25	25	25	25
Количество 0,01 н. раствора йода, израсходованного на определение ацеталей, мл	3,8	2,0	1,6	1,2	4,2

Достоверность йодометрических определений проверялась на чистых альдегидах и на винах с ранее определенным количеством альдегида.

Изучалось влияние содержания спирта и сахара в вине на полноту отгона альдегида. Установлено, что количество спирта и сахара не влияет на количество отгоняющегося альдегида (табл. 1). Продолжительность йодометрического определения 25—30 минут.

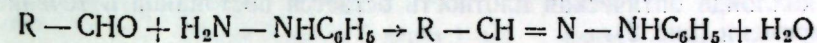
Таблица 1

Влияние содержания спирта и сахара в вине на полноту отгона альдегида

Количество добавленного спирта, мл на 1 л вина	Количество вина Шардоне, мл	Содержание спирта, град.	Количество	
			прибавленной глюкозы, г	0,01 н. раствора йода, мл
—	10	10	—	6,3
—	10	10	—	6,5
100	10	20	—	6,4
100	10	20	—	6,4
—	10	10	0,5	6,4
—	10	10	0,5	6,4

Чтобы облегчить определение альдегидов в отгоне и ускорить в целом весь анализ, мы задались целью заменить объемный метод турбидиметрическим. В качестве поглотителя применен 2,4-динитрофенилгидразин.

Фенилгидразин дает с альдегидами фенилгидразоны:



Образование фенилгидразонов представляет весьма специфичную и исключительно чувствительную реакцию, свойственную большинству альдегидов. Эта реакция позволяет обнаружить присутствие даже очень небольших количеств альдегидов.

Вместо фенилгидразина можно применять разнообразные замещенные фенилгидразина. Значительными преимуществами перед другими гидразинами обладает 2,4-динитрофенилгидразин. Реактив этот устойчив и во многих случаях весьма реакционноспособен. Им ведут осаждение альдегидов с дальнейшим количественным определением их весовым методом [5].

Нами использована реакция альдегидов с 2,4-динитрофенилгидразином для исследования возможности турбидиметрического определения малых количеств альдегидов.

Приготавливали следующий реактив для осаждения: 0,4 г 2,4-динитрофенилгидразина растворяли в смеси из 5 мл концентрированной серной кислоты и 5 мл воды и этот раствор разбавляли смесью из 30 мл воды и 20 мл спирта.

Опыты ставили с водными растворами трех альдегидов: уксусным, бензойным и салициловым, концентрация которых в растворах была установлена предварительно.

Техника определения. В мерную колбу на 50 мл наливают определенное количество исследуемого альдегида, прибавляют одно и то же постоянное количество осадителя (4 мл раствора 2,4-динитрофенилгидразина) и образовавшуюся муть желтого цвета разбавляют дистиллированной водой до метки.

Турбидиметрирование проводили в кювете с толщиной слоя 3 мм с различными светофильтрами. Наиболее чувствительным при измерении оптической плотности мутного раствора в течение продолжительного времени оказался (для одной и той же концентрации уксусного альдегида) красный светофильтр. Поэтому вся дальнейшая работа проводилась при этом светофильтре.

Таким образом, выбрав кювету и светофильтр, мы приступили к изучению зависимости оптической плотности (D) от концентрации альдегида и среды.

Прежде всего ставились опыты по определению времени созревания осадка. Установлено, что осадок образуется сразу после добавления к альдегиду 2,4-динитрофенилгидразина, а оптическая плотность остается постоянной только в первые 2—3 минуты;

затем быстро падает (рис. 1).

Это, очевидно, происходит вследствие оседания на дно и стенки кюветы образовавшейся мути. По этой же причине и интервал исследуемой концентрации альдегида был очень мал. Нужно было найти такой стабилизатор мути, который дал бы возможность производить замеры в тече-

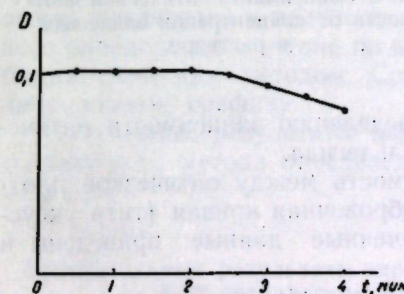


Рис. 1. Зависимость оптической плотности от времени созревания осадка

ние более продолжительного времени и препятствовал бы коагуляции и осаждению мути в более широком интервале концентраций альдегидов.

Этим требованиям отвечает 0,5%-ный раствор желатина. В присутствии 2 мл этого раствора (общее разбавление 50 мл) в качестве защитного коллоида оптическая плотность остается постоянной в течение долгого времени (рис. 2).

Таблица 2
Зависимость оптической плотности от концентрации альдегида в растворе

Количество уксусного альдегида, мл	D_1	D_2	$D_{ср}$
0,5	0,040	0,040	0,040
1,0	0,096	0,090	0,093
1,5	0,137	0,145	0,141
2,0	0,210	0,218	0,214
2,5	0,273	0,273	0,273

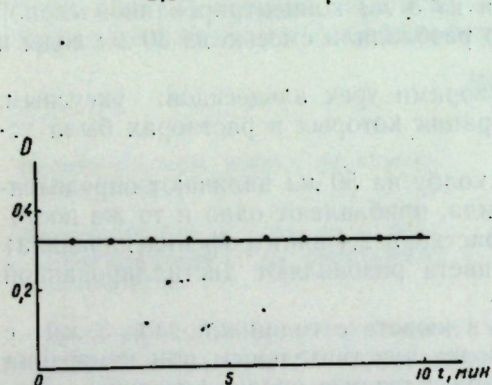


Рис. 2. Зависимость оптической плотности от времени созревания осадка в присутствии 0,5%-ного раствора желатина

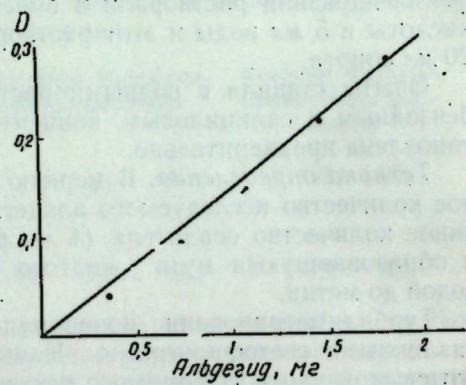


Рис. 3. Зависимость оптической плотности от концентрации альдегида в растворе

Затем были поставлены опыты по определению зависимости оптической плотности раствора от концентрации альдегида.

Установлена пропорциональная зависимость между оптической плотностью и концентрацией и построена калибровочная кривая (титр уксусного альдегида равен 0,73 мг/мл). Полученные данные приведены в табл. 2 и на рис. 3.

Калибровочная кривая строилась в условиях щелочной перегонки уксусного альдегида, а поглотитель — раствор 2,4-динитрофенилгидразина — в присутствии желатина.

Сделана попытка определения альдегидов в вине прямым добавлением 2,4-динитрофенилгидразина и желатина (0,5%-ный раствор) к отмеренному количеству вина с последующим колориметрированием. Установлено, что осадок выпадал, но в течение длительного времени. Оптическая плотность одной и той же пробы и одного и того же количества вина увеличивалась за сутки в 5—6 раз (табл. 3).

Была сделана попытка увеличить скорость осаждения альдегидов вина предварительным введением небольшого количества бензальдегида.

Таблица 3
Зависимость оптической плотности от времени выдержки осадка при прямом добавлении к вину раствора 2,4-динитрофенилгидразина

Количество взятого вина, мл	D			
	через 5 минут	через 1 час	через 4 часа	через 24 часа
1	0,02	0,040	0,060	0,110
5	0,08	0,155	0,255	>0,520
10	0,10	0,338	0,520	>0,520

Первоначальная оптическая плотность значительно возросла, однако постепенно увеличивалась во времени (табл. 4).

Таблица 4
Изменение во времени оптической плотности раствора вина с 2,4-динитрофенилгидразином в присутствии раствора бензальдегида

Количество вина, мл	Количество бензальдегида	D			
		через 1 минуту	через 5 минут	через 15 минут	через 24 часа
3	0,5	0,275	0,320	0,330	>0,520
4	0,5	0,310	0,379	0,422	>0,520

Из этих опытов следует сделать два вывода:

1. Осаждение происходит во времени и не пропорционально концентрации.
2. Происходит сосаждение соединений сахаров и других веществ, содержащихся в вине с 2,4-динитрофенилгидразином.

Поэтому решено альдегиды вина отгонять и поглощение их вести кислым водноспиртовым раствором 2,4-динитрофенилгидразина в присутствии желатина в качестве стабилизатора мути. Установлена полная отгона альдегидов и получены некоторые результаты для их количественного определения в отгоне по коэффициенту мутности раствора, т. е. турбидиметрическим методом. Содержание альдегида определялось по калибровочному графику.

Полученные результаты находятся в соответствии с данными йодометрического метода определения альдегидов для этих вин и приведены в табл. 5.

Таблица 5
Сравнительные результаты определения содержания альдегидов в винах йодометрическим и турбидиметрическим методами

Название вина (виноматериалы)	Количество вина, мл	Концентрация уксусного альдегида, мг/л	
		йодометрическим методом	турбидиметрическим методом
Гибрид сухой красный	25	37,9	34,4
Херес	25	148,5	148,0
Европейское сухое белое	25	50,0	48,0

Такое же соответствие результатов получено на модельном вине. Состав модельного вина следующий:

спирта	15°
винной кислоты	5 г/л
танина	0,1 г/л
сахара	0,2 г/л
ацетала	100 мг/л
укусного альдегида	200 мг/л
глицерина	8 г/л

Время определения турбидиметрическим методом 10—15 минут.

Для выяснения природы ацеталей, определяемых в вине, был синтезирован уксусноэтиловый ацеталь [6].

$$(t_{\text{кип}} = 102^\circ, d = 0,821, n_D^{20} = 1,3819).$$

Установлено, что уксусноэтиловый ацеталь определяется в первом отгоне вместе с альдегидами, а пересчет ведется на уксусный альдегид. Таким образом, в первом отгоне определяется сумма альдегидов и летучих ацеталей, а во втором отгоне ацеталей не обнаружено (табл. 6).

Таблица 1

Йодометрическое и турбидиметрическое определение альдегидов в модельном вине

Йодометрическое определение		Турбидиметрическое определение	
модельного вина, мл	определено, мг/л	модельного вина, мл	определено, мг/л
10	I отгон альдегида 220,0	5	альдегида 206,0
	II отгон ацетала —		ацетала —
10	I отгон альдегида 213,0	5	альдегида 206,0
	II отгон ацетала —		ацетала —

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Фролов-Багреев, Г. Г. Агабальянц, Химия вина, Пищепромиздат, 1951.
2. Г. Г. Агабальянц и О. С. Савенкова, Труды Донской опытной станции по виноградарству и виноделению, II, 59 (1934).
3. E. Kielhofer, H. Aumann, Die Aldehydbestimmung in Wein, Z. Lebensmittel. Untersuchung und Forschung, 107, H. 5 (1958).
4. А. В. Короткевич, Б. Н. Ефимов, Виноделие и виноградарство Молдавии, № 2 (1950)
5. К. Бауэр, Анализ органических соединений, Изд-во иностр. лит., 1953.
6. Синтезы органических препаратов, вып. I, Изд-во иностр. лит., 1948.

Ш. Е. ВАССЕРШТЕЙН, Б. В. ЛИПИС, Ю. С. ЛЯЛИКОВ

ДЕТЕРМИНАРЯ ТУРБИДИМЕТРИКЭ А АЛДЕХИДЕЛОР ЫН ВИНУРЬ

Резумат

С'а пропус метода турбидиметрикэ де дозаре а алдехиделор ку ажуторул 2,4-динитрофенилгидразиней ын презенца желатиней. Метода а фост-фолоситэ пентру дозаре алдехиделор ын винуриле натурале.

Резултателе кэпэтате синт ын акорд ку метода йодометрикэ.

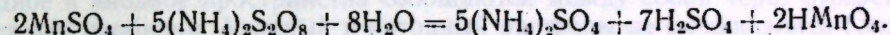
Л. Т. БИРЮКОВ

№ пробы	Время отгона, мин	Йодометрическое определение, мг/л	Турбидиметрическое определение, мг/л
1	10	220,0	206,0
2	10	213,0	206,0
3	10	200,0	206,0
4	10	190,0	206,0
5	10	180,0	206,0
6	10	170,0	206,0
7	10	160,0	206,0
8	10	150,0	206,0
9	10	140,0	206,0
10	10	130,0	206,0
11	10	120,0	206,0
12	10	110,0	206,0
13	10	100,0	206,0
14	10	90,0	206,0
15	10	80,0	206,0
16	10	70,0	206,0
17	10	60,0	206,0
18	10	50,0	206,0
19	10	40,0	206,0
20	10	30,0	206,0
21	10	20,0	206,0
22	10	10,0	206,0
23	10	0,0	206,0

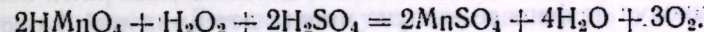
К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ДВУОКИСИ ТИТАНА

Титан — повсюду распространенный элемент в природе, в связи с чем определение его при валовом анализе образцов почв и грунтов представляет большой интерес.

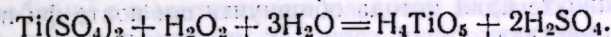
Разработано довольно много методов определения титана в валовом анализе почв. В настоящее время чаще всего пользуются колориметрическим методом определения титана по окрашенным ионам надтитановой кислоты. Это определение несложное, но требует многократной обработки солянокислого раствора (после отделения кремневой кислоты) концентрированными кислотами и многократного выпаривания [1]. Точно такая же обработка необходима и для колориметрического определения марганца с персульфатом аммония [2]:



Раствор же, в котором определялся марганец, можно использовать для последующего определения титана. Для этого в раствор прибавляют 3—5 капель 30%-ной перекиси водорода. Образуется надтитановая кислота, анион которой окрашен в желтый (до оранжевого) цвет. Окраска перманганата исчезает в результате образования двухвалентного марганца. Реакции протекают по следующей схеме:



Одновременно идет реакция с образованием надтитановой кислоты:



Таким образом, в одной и той же порции раствора определяют марганец и титан.

Предлагаемое совместное определение марганца и титана позволяет избежать длительной обработки отдельной порции солянокислого раствора для определения титана. Результаты сравнительного определения титана в отдельной порции раствора и после определения марганца вполне удовлетворительные.

Ниже приводится серия сравнительных определений, произведенных автором в лаборатории отдела почвоведения Почвенного института Молдавского филиала АН СССР.

Определение TiO_2 обычным методом и после определения марганца, %

Обычный метод	После определения марганца	Обычный метод	После определения марганца
0,848	0,849	0,814	0,820
0,808	0,800	0,806	0,819
0,590	0,597	0,824	0,834
0,806	0,812	0,938	0,948
1,249	1,253	1,094	1,080
0,814	0,819	0,875	0,886
0,875	0,873	0,875	0,878
0,938	0,938	0,787	0,787

ЛИТЕРАТУРА

1. К. К. Гедройц, Химический анализ почвы, т. II, М., 1955.
2. К. В. Аринушкина, Валовой химический анализ почв и грунтов, М., 1949.

Л. Т. БИРЮКОВ

МЕТОДА

КУ ПРИВИРЕ ЛА ДЕТЕРМИНАРЯ БИОКСИДУЛУИ ДЕ ТИТАН

Резумат

Би артиколул де фацэ се експуне метода детерминэрий биоксидулуй де титан ын презенца манганулуй ын уна ши ачеш порцие де солуцие.

Метода експусэ дэ резултате фаворабиле, каре ну се деосебеск де резултателе обцинуте прин метода обцинуите ши поате фи пе ларг ынтребуинцатэ ын практикэ.

Е. Г. ЧИКРЫЗОВА

ЭЛЕКТРОАНАЛИЗ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ НА РТУТНОМ КАТОДЕ

Предложенный нами метод электролиза ряда органических соединений на ртутном катоде [1] использован для количественного определения некоторых металлов, а именно кадмия, свинца и железа.

Метод основан на электровосстановлении вещества (иона или молекулы) на ртутном катоде с одновременным выделением на платиновом аноде эквивалентного количества йода из концентрированного (25%-ного) раствора йодистого калия. Электролиз проводился при постоянном потенциале до полного электровосстановления вещества, что устанавливалось по падению силы тока в цепи.

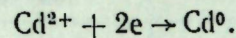
Электрическая схема, конструкция электролизера и электрода описаны нами раньше [1].

Методика проведения анализа следующая. В катодное пространство наливают около 50 мл 1 н. раствора серной кислоты или 1 н. раствора соляной кислоты (фон). В этот раствор погружают пробирку с 25%-ным раствором йодистого калия и опущенным в него платиновым анодом. Катодное и анодное пространства сообщаются между собой через отверстие в стенке пробирки. Анодный и катодный растворы не смешивались благодаря большому удельному весу раствора йодистого калия.

Для того чтобы обеспечить протекание катодного процесса со 100%-ным выходом по току и тем самым получить строгую эквивалентность между количеством выделившегося йода и восстановленного вещества, необходимо удалить растворенный кислород из анализируемого (катодного) раствора. Для этого через раствор продувают углекислый газ при одновременной поляризации катода током силой 0,1 а для ускорения процесса удаления кислорода. Для полного удаления кислорода в этих условиях достаточно 5—10 минут. После падения тока в цепи до нуля при потенциале катода 0,5—0,8 в относительно насыщенного каломельного электрода (нас. к. э.) пробирку с выделившимся на аноде йодом вынимают и заменяют новой со свежим раствором 25%-ного йодистого калия. В катодное пространство пипеткой вносят определенное количество анализируемого раствора, на ячейке устанавливают напряжение, необходимое для восстановления анализируемого вещества и прозодят электролиз при постоянном потенциале катода. Углекислый газ пропускают в течение всего определения. Выделившийся в пробирке йод оттитровывают раствором гипосульфита.

По описанной методике были проведены определения количества иона Cd^{2+} в растворах с содержанием его от $6 \cdot 10^{-6}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ г-иона. Фон — 1 н. раствор серной кислоты. Потенциал восстановления 0,8 в (нас. к. э.). Относительная ошибка опыта не превышала $\pm 6\%$. Время одного определе-

ния (включая удаление кислорода) изменяется от 15 до 45 минут в зависимости от содержания Cd^{2+} в растворе. Расчет найденного опытом количества Cd^{2+} производят по следующей схеме восстановления:



Результаты определений приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты определения Cd^{2+} в g -ионах

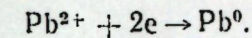
Взято	Определено	Определено после поправки на кислород	Относительная ошибка, %	Среднее время одного определения, мин
$2,00 \cdot 10^{-4}$	$2,11 \cdot 10^{-4}$	—	-5,5	35
$2,00 \cdot 10^{-4}$	$2,06 \cdot 10^{-4}$	—	-3,0	
$2,00 \cdot 10^{-4}$	$2,02 \cdot 10^{-4}$	—	-1,0	
$1,50 \cdot 10^{-4}$	$1,41 \cdot 10^{-4}$	—	+5,9	30
$1,50 \cdot 10^{-4}$	$1,45 \cdot 10^{-4}$	—	+3,3	
$1,55 \cdot 10^{-4}$	$1,52 \cdot 10^{-4}$	—	+1,9	
$1,00 \cdot 10^{-4}$	$9,67 \cdot 10^{-5}$	—	+3,3	30
$1,00 \cdot 10^{-4}$	$9,90 \cdot 10^{-5}$	—	+1,0	
$1,00 \cdot 10^{-4}$	$1,01 \cdot 10^{-4}$	—	-1,0	
$5,05 \cdot 10^{-5}$	$5,27 \cdot 10^{-5}$	—	-4,4	18
$5,05 \cdot 10^{-5}$	$5,13 \cdot 10^{-5}$	—	-1,6	
$5,00 \cdot 10^{-5}$	$4,88 \cdot 10^{-5}$	—	+2,4	
$2,60 \cdot 10^{-5}$	$2,66 \cdot 10^{-5}$	—	-2,3	17
$2,60 \cdot 10^{-5}$	$2,61 \cdot 10^{-5}$	—	-0,4	
$2,50 \cdot 10^{-5}$	$2,51 \cdot 10^{-5}$	—	-0,4	
$1,15 \cdot 10^{-5}$	$1,18 \cdot 10^{-5}$	—	-2,6	12
$1,00 \cdot 10^{-5}$	$9,85 \cdot 10^{-6}$	—	+1,5	
$1,00 \cdot 10^{-5}$	$1,03 \cdot 10^{-5}$	—	-3,0	
$6,00 \cdot 10^{-6}$	$7,40 \cdot 10^{-6}$	$5,91 \cdot 10^{-6}$	+1,5	6
$6,00 \cdot 10^{-6}$	$7,70 \cdot 10^{-6}$	$6,21 \cdot 10^{-6}$	-3,5	
$6,00 \cdot 10^{-6}$	$7,40 \cdot 10^{-6}$	$5,91 \cdot 10^{-6}$	+1,5	

Для того чтобы убедиться в полном количественном восстановлении Cd^{2+} в катодных растворах с максимальным содержанием Cd^{2+} ($2 \cdot 10^{-4}$ g -иона) полярографически определяли оставшийся после электролиза Cd^{2+} . Для этого из катодного пространства после окончания электролиза отбирали 20 мл раствора, добавляли раствор аммиака для слабого запаха, несколько капель 1%-ного раствора желатина, сульфита для связывания следов кислорода, раствор разбавляли водой в пикнометре до 25 мл и полярографировали, пользуясь методом добавок. Найденные таким путем количества Cd^{2+} находятся в пределах ошибок нашего метода (не превышают 0,6% относительных).

В соответствующих анодных растворах после оттитровывания йода полярографически определяли Cd^{2+} в тех же условиях, что и в катодных растворах. В анодных растворах (во всех трех случаях) кадмий не был обнаружен. Следовательно, несмотря на отсутствие ка-

кой-либо диафрагмы между катодным и анодным пространствами, диффузия катодного раствора к аноду за время анализа практически не наблюдается.

На фоне 1 н. раствора соляной кислоты проводят количественное определение иона Pb^{2+} в растворах с содержанием Pb^{2+} от $5 \cdot 10^{-6}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ g -иона. Потенциал восстановления 0,5 в (нас. к. э.). Относительная ошибка определения не превышает $\pm 5\%$. Время одного определения меняется в зависимости от содержания Pb^{2+} от 17 до 50 минут. Найденное опытным путем количество Pb^{2+} рассчитывают по уравнению:



Результаты определений приведены в табл. 2.

Таблица 2

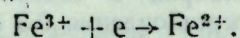
Результаты определения Pb^{2+} в g -ионах

Взято	Определено	Относительная ошибка, %	Среднее время одного определения, мин
$2,00 \cdot 10^{-4}$	$2,01 \cdot 10^{-4}$	-0,5	40
$2,00 \cdot 10^{-4}$	$1,95 \cdot 10^{-4}$	+2,5	
$2,00 \cdot 10^{-4}$	$2,01 \cdot 10^{-4}$	-0,5	
$1,50 \cdot 10^{-4}$	$1,55 \cdot 10^{-4}$	-3,3	30
$1,55 \cdot 10^{-4}$	$1,55 \cdot 10^{-4}$	$\pm 0,0$	
$1,55 \cdot 10^{-4}$	$1,61 \cdot 10^{-4}$	-3,9	
$1,00 \cdot 10^{-4}$	$1,02 \cdot 10^{-4}$	-2,0	25
$1,00 \cdot 10^{-4}$	$0,97 \cdot 10^{-4}$	+3,0	
$1,00 \cdot 10^{-4}$	$1,04 \cdot 10^{-4}$	-4,0	
$5,00 \cdot 10^{-5}$	$5,17 \cdot 10^{-5}$	-3,4	20
$5,00 \cdot 10^{-5}$	$4,96 \cdot 10^{-5}$	+0,8	
$5,00 \cdot 10^{-5}$	$5,06 \cdot 10^{-5}$	-1,2	
$2,50 \cdot 10^{-5}$	$2,55 \cdot 10^{-5}$	-2,0	15
$2,52 \cdot 10^{-5}$	$2,53 \cdot 10^{-5}$	-0,4	
$2,50 \cdot 10^{-5}$	$2,56 \cdot 10^{-5}$	-2,4	
$1,00 \cdot 10^{-5}$	$0,99 \cdot 10^{-5}$	+1,0	10
$1,00 \cdot 10^{-5}$	$1,05 \cdot 10^{-5}$	-5,0	
$1,00 \cdot 10^{-5}$	$0,99 \cdot 10^{-5}$	+1,0	
$5,00 \cdot 10^{-6}$	$5,06 \cdot 10^{-6}$	-1,2	8
$5,00 \cdot 10^{-6}$	$4,96 \cdot 10^{-6}$	+0,8	

Для разложения образовавшейся при электровосстановлении Cd^{2+} и Pb^{2+} амальгамы кадмия и свинца перед каждым новым определением ртуть катода перемешивают в электролизере с 10%-ной соляной кислотой в течение 10—15 минут.

На фоне 1 н. раствора соляной кислоты в условиях, описанных выше, определяют количества ионов Fe^{3+} в растворах с содержанием Fe^{3+} от 10^{-5} до $4 \cdot 10^{-4}$ g -иона.

Потенциал восстановления 0,5 в (нас. к. э.). Относительная ошибка определения не превышает $\pm 5\%$. Время одного определения меняется в зависимости от количества Fe^{3+} от 15 до 50 минут. Расчеты количества Fe^{3+} из данных опыта проводят по схеме электровосстановления:



Результаты определения Fe^{3+} приведены в табл. 3.

Таблица 3
Результаты определений Fe^{3+} в г-ионах

Таблица 3

Взято	Определено	Относительная ошибка, %	Среднее время одного определения, мин
$4,00 \cdot 10^{-4}$	$4,12 \cdot 10^{-4}$	-3,0	40
$4,10 \cdot 10^{-4}$	$4,20 \cdot 10^{-4}$	-2,4	
$4,00 \cdot 10^{-4}$	$4,05 \cdot 10^{-4}$	-1,2	
$2,00 \cdot 10^{-4}$	$1,93 \cdot 10^{-4}$	+3,5	27
$2,00 \cdot 10^{-4}$	$2,08 \cdot 10^{-4}$	-4,0	
$2,00 \cdot 10^{-4}$	$2,01 \cdot 10^{-4}$	-1,5	
$1,00 \cdot 10^{-4}$	$1,05 \cdot 10^{-4}$	-5,0	22
$1,00 \cdot 10^{-4}$	$1,01 \cdot 10^{-4}$	-1,0	
$1,00 \cdot 10^{-4}$	$1,03 \cdot 10^{-4}$	-3,0	
$5,00 \cdot 10^{-5}$	$4,94 \cdot 10^{-5}$	+1,2	15
$5,00 \cdot 10^{-5}$	$4,94 \cdot 10^{-5}$	+1,2	
$5,20 \cdot 10^{-5}$	$5,32 \cdot 10^{-5}$	-2,4	
$2,55 \cdot 10^{-5}$	$2,60 \cdot 10^{-5}$	-2,0	10
$2,50 \cdot 10^{-5}$	$2,44 \cdot 10^{-5}$	+2,4	
$2,56 \cdot 10^{-5}$	$2,52 \cdot 10^{-5}$	+1,6	
$1,20 \cdot 10^{-5}$	$1,20 \cdot 10^{-5}$	$\pm 0,0$	6
$1,00 \cdot 10^{-5}$	$1,04 \cdot 10^{-5}$	-4,0	
$1,05 \cdot 10^{-5}$	$1,08 \cdot 10^{-5}$	-3,0	

Катодные и анодные растворы проверяли на присутствие иона Fe^{3+} реакцией с роданистым калием. Ни в одном случае ион Fe^{3+} не обнаружен.

Предложенный метод электроанализа на ртутном катоде с постоянным потенциалом использован нами для определения содержания Cd^{2+} , Pb^{2+} и Fe^{3+} в растворах чистых солей этих металлов. В литературе, однако, есть данные о возможности четкого электролитического разделения металлов на ртутном катоде с контролем потенциала при условии, что потенциалы восстановления этих металлов отличаются на 0,2 в и больше [2]. Анализы смесей меди, висмута, свинца, кадмия описаны Лингейном [3]. Есть все основания предполагать, что предложенный нами метод может быть использован для отдельного определения ряда металлов в их смесях.

ВЫВОДЫ

1. Предложенный нами ранее метод электроанализа на ртутном катоде с постоянным потенциалом использован для определения ионов Cd^{2+} , Pb^{2+} и Fe^{3+} в растворах.

2. Метод довольно прост, позволяет быстро определять малые количества этих металлов (до $5 \cdot 10^6$ г-иона) с удовлетворительной точностью ($\pm 5-6\%$ относительных).

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Г. Турьян, Заводская лаборатория, № 1, 17 (1955).
2. G. G. Lingane, J. Am. Chem. Soc., 67, 1916 (1945). Anal. Chim. Acta, 2, 584 (1948).
3. G. G. Lingane, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 16, 147 (1944).

Е. Г. ЧИКРЫЗОВА

ЭЛЕКТРОАНАЛИЗА УНОР МЕТАЛЕ ПЕ КАТОДУЛ ДЕ МЕРКУР

Резумат

Метода детерминэрий субстанцелор органиче ку ажуторул электроанализей пе катодул де меркур, пропусэ антериор, а фост фолоситэ пентру дозаре.

Метода есте базатэ пе редучеря субстанцей (ион сау молекулэ) пе катодул де меркур ку елиминаря симултанэ пе анодул де платинэ а уней кантитэць екиваленте де йод дин солуцие концентратэ де 25% де йодат де калиу. Электролиза се петрече ла тенсиуне константэ лыне ла редучеря деплинэ а субстанцей (журентул ын чиркуит девине егал ку зеро). Йодул депус пе анод есте титрат ку солуцие де тиосульфат де натриу.

Метода дескрисэ есте симплэ ши дэ посибилитатя де а детермина ын-тр'о време скуртэ кантитэць мичь де Cd^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} (концентрация минималэ $5 \cdot 10^6$ г-ион) ку екзактитате де 5—6%.

Н. Н. САФРОНКОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ВИННОКИСЛЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОГО ТИТАНА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

(Потенциометрия и полярография)

Виннокислые комплексные соединения четырехвалентного титана применяются для определения титана [1] и отделения его от других элементов. При полярографическом определении титана соли винной кислоты используются в качестве фона [2, 3], что дает возможность получить четкую волну титана. Несмотря на довольно широкое применение этих соединений в анализе, состав их исследован недостаточно.

Каглиоти и Сартори [4] изучили изменение угла вращения плоскости поляризации винной кислоты и виннокислого натрия, вызванной добавлением солей титана (IV). Оказалось, что растворы солей титана (IV) с виннокислым натрием обнаруживают наибольший угол вращения, когда они смещаются в отношении 2:3. Исследование виннокислых комплексных соединений титана (IV) полярографическим методом [4] позволило установить, что между титаном и винной кислотой образуется комплекс, в котором титан и винная кислота находятся в соотношении 1:1.

В. К. Золотухин [1] исследовал реакцию между солями четырехвалентного титана и виннокислым натрием химическим методом и нашел, что для удержания в растворе одной грамм-молекулы сернокислого титана достаточно 0,5 грамм-молекулы виннокислой соли. На основании этого автор пришел к выводу, что в образовавшемся соединении титан и тартрат находятся в соотношении 2:1.

В. Н. Нестерович и П. Н. Коваленко [5] изучили электрохимические характеристики титана (IV) при его электролизе на капельном ртутном катоде.

В связи с тем, что при разработке объемного метода определения суммы полуторных окислов и двуокиси титана нами использовались виннокислые комплексы титана для количественного определения металла [6], было проведено исследование этих соединений физико-химическими методами.

1. Изучение системы $Ti(SO_4)_2 - KNaC_4H_4O_6 - NaOH$ методом потенциометрического титрования

Для проведения эксперимента были приготовлены следующие растворы:

1. Основной раствор сернокислого титана (сплавлением титановой кислоты с бисульфатом калия). Концентрацию титана устанавливали весовым методом. Растворы низших концентраций сернокислого титана готовили разбавлением основного раствора.

2. Растворы сегнетовой соли готовили из отдельных навесок $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$.

3. Для приготовления 5%-ного раствора фтористого натрия реактив предварительно очищали от $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ обработкой хлористым калием при слабом нагревании. Осадок $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$ отстаивали в течение 12 часов, а затем отфильтровывали. Перед употреблением раствор фтористого натрия нейтрализовали едкой щелочью по индикатору фенолрот до исчезающей слабо-розовой окраски.

Работу проводили на ламповом потенциометре ЛП-5 при 20°C. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод, индикаторным — стеклянный. Титан удерживается в растворе при низком значении pH, а потому в растворе сернокислого титана предварительно определяли свободную кислоту. Для проведения опытов отбирали пробы раствора сернокислого титана по 5, 10, 15, 20, 25 мл, прибавляли избыток фтористого натрия, смесь сухих хлоридов калия и натрия, смешанных в отношении 1:1 (для понижения растворимости фторидного комплекса титана [7]), растворы переливали в сосуд для измерений и при постоянном перемешивании из микробюретки свободную кислоту титровали 1 н. раствором едкой щелочи. В процессе титрования добавляли смесь сухих хлоридов до насыщения раствора.

Для исследования системы $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 - \text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 - \text{NaOH}$ было поставлено 4 серии опытов. Концентрации исходных растворов были следующие: сернокислого титана 0,1 М; сегнетовой соли 0,1; 0,25; 0,5 и 1 М. Каждая серия опытов состояла из 9 проб следующего состава:

Раствор $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$, мл	5	10	15	20	25	30	35	40	45
Раствор $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, мл	45	40	35	30	25	20	15	10	5

Во всех пробах объем раствора оставляли постоянным (50 мл). Растворы смешивали в таком порядке: к раствору сернокислого титана прибавляли сегнетову соль, жидкость перемешивали, переносили в сосуд и оттитровывали из микробюретки 1 н. раствором едкой щелочи. В данном случае оттитровывали сумму кислот (свободную и выделившуюся в результате реакции между солью титана и сегнетовой солью). Вычислив из суммы количество едкой щелочи, пошедшей на титрование свободной кислоты, получим количество едкой щелочи, израсходованной на титрование виннокислого титана.

Таблица 1

Результаты потенциометрического титрования едкой щелочью системы $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 - \text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$

Взято $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$, мг	Количество 0,1 н. NaOH, мл	Найдено Ti, %	Теоретич. % Ti в $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$	% ошибки	Количество Ti в $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$, г-атом	Израсходовано эквивалентов щелочи	Эквивалент щелочи, г-атом
30,0	4,99	19,90	19,958	-0,058	0,000125	0,000499	3,992
60,0	9,99	19,33	.	-0,025	0,000250	0,000999	3,996
90,0	14,94	19,89	.	+0,031	0,000375	0,001494	3,984
120,0	20,49	20,90	.	+0,042	0,000500	0,002049	4,098
150,0	24,99	19,93	.	-0,025	0,000625	0,002499	3,998
180,0	29,98	19,94	.	-0,014	0,000750	0,002998	3,997

В табл. 1 приведены данные потенциометрического титрования едкой щелочью виннокислого комплекса титана, а на рис. 1 — кривые титрования свободной кислоты и виннокислого комплекса титана для тех соотно-

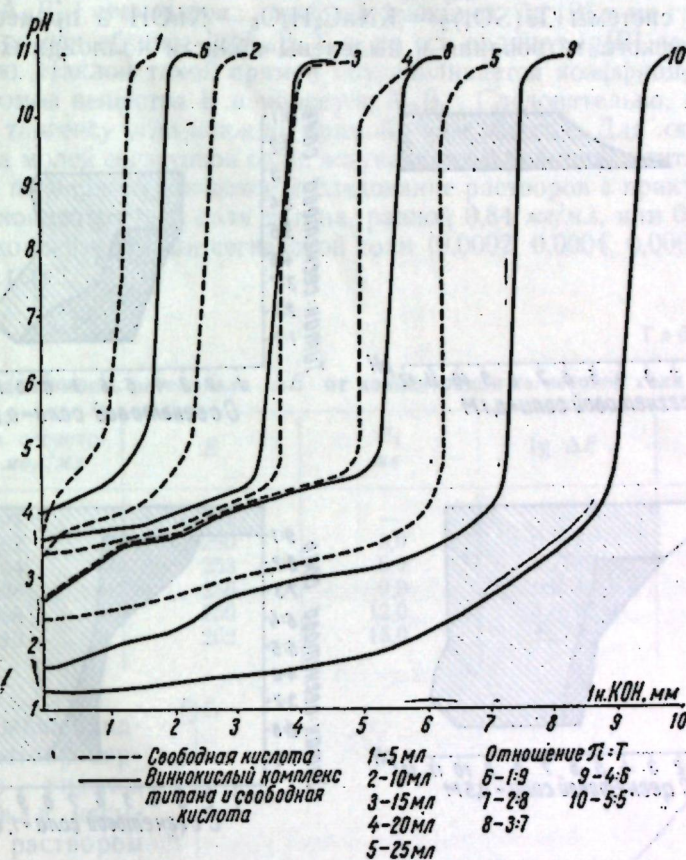


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования свободной кислоты и виннокислого комплекса титана едкой щелочью

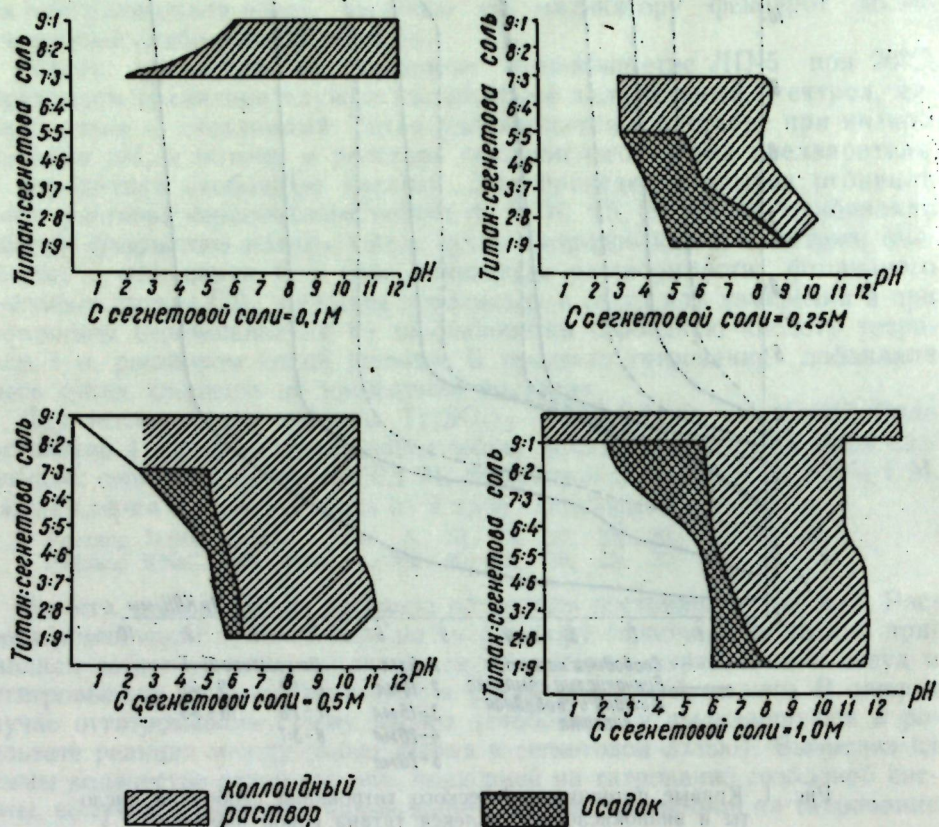
шений титана и сегнетовой соли, при которых в процессе титрования не выпадали осадки и не образовывалось коллоидных растворов.

Как видно из табл. 1, молекула сернокислого титана с сегнетовой солью выделяет 4 эквивалента кислоты.

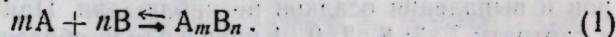
В процессе титрования образуются обычные и комплексные соединения, при разложении которых получают коллоидные растворы и осадки. Образование осадка или появление муты определяли визуально по появлению опалесценции или по выпадению осадка. Состояние системы $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 - \text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 - \text{NaOH}$ можно описать следующим образом: при титровании растворов, содержащих титан и сегнетову соль в соотношениях 1:9; 2:8; 3:7; 4:6; 5:5 и 6:4, образования коллоидных растворов и выпадения осадков не наблюдали. При соотношениях соли титана к тартрату 7:3; 8:2; 9:1 происходило образование гидрата окиси титана вследствие взаимодействия соли титана со щелочью. Увеличение концентрации сегнетовой соли расширяло область осадков. При 0,25 М концентрации сегнетовой соли уже при сливании растворов выпадают осадки, появление которых можно объяснить уменьшением растворимости виннокислых соединений титана в присутствии избытка одноименных ионов.

Таким образом, увеличение концентрации сегнетовой соли способствует комплексообразованию только до известного предела и при опреде-

ленных соотношениях между компонентами системы. На рис. 2 показано состояние системы $Ti(SO_4)_2 - KNaC_4H_4O_6 - NaOH$ в процессе потенциометрического титрования и выделены области коллоидных растворов и осадков.



Метод предельного логарифмирования применяли многие авторы для определения состава комплексных соединений. А. К. Бабко и К. Е. Клейнер [8], а также М. С. Барвинок [9] измеряли изменение оптической плотности растворов, Г. Н. Павлинова [10] проводила потенциометрическое исследование растворов, содержащих практически постоянную концентрацию соли металла и разные концентрации комплексообразующего вещества. Метод состоит в следующем: допустим, что комплексообразование протекает по уравнению:



Для определения состава комплекса необходимо установить коэффициенты m и n . Тогда $\frac{[A]^m \cdot [B]^n}{[A_mB_n]} = K$.

Прологарифмировав выражение константы равновесия, получим

$$\lg[A_mB_n] = m \lg[A] + n \lg[B] - \lg K \quad (3)$$

Если концентрация вещества А настолько велика, что добавление реакти-

ва В мало изменяет концентрацию вещества А, то можно считать $[A] = \text{const}$. Тогда $\lg[A_mB_n]$ становится линейной функцией $\lg[B]$ и на графике, откладывая по оси абсцисс $\lg[A_mB_n]$, а по оси ординат $\lg[B]$, получим прямую линию. Наклон такой прямой обуславливается коэффициентом n — числом атомов вещества В в молекуле A_mB_n . Следовательно, n численно равняется тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс. Для определения количества молей сегнетовой соли, вступающих в реакцию с титаном, было проведено потенциометрическое исследование растворов с практически постоянной концентрацией соли титана, равной $0,84 \text{ мг/мл}$, или $0,014 \text{ н}$, и с разными концентрациями сегнетовой соли ($0,0002, 0,0004, 0,0006, 0,0008$ и $0,0010 \text{ мол/л}$).

Таблица 2

Зависимость потенциала ΔE от концентрации сегнетовой соли

С растворов сегнетовой соли, мол/мл	E	E_1 , мв	$\lg \Delta E$	$\lg [C_T]$
0,0000	247	—	—	—
0,0002	250	3,0	0,4771	-3,7000
0,0004	253	6,0	0,7782	-3,3979
0,0006	256	9,0	0,9542	-3,2312
0,0008	259	12,0	1,0792	-3,1010
0,0010	262	15,0	1,1761	-3,0000

Во избежание гидролиза раствор сернокислого титана разбавляли насыщенным раствором хлористого калия. Из приготовленных растворов готовили смеси по 40 мл раствора соли титана и по 1 мл каждого из растворов сегнетовой соли. Для холостого опыта к 40 мл раствора сернокислого титана прибавляли 1 мл насыщенного раствора хлористого калия. Объемы растворов сегнетовой соли и хлористого калия отмеряли микропипеткой, перемешивали и производили измерения. Результаты определений приведены в табл. 2. На рис. 3 показана зависимость $\lg \Delta E$ от логарифма концентрации сегнетовой соли ($\lg [C_T]$).

На основании полученных данных методом наименьших квадратов выведено уравнение полученной прямой (табл. 3).

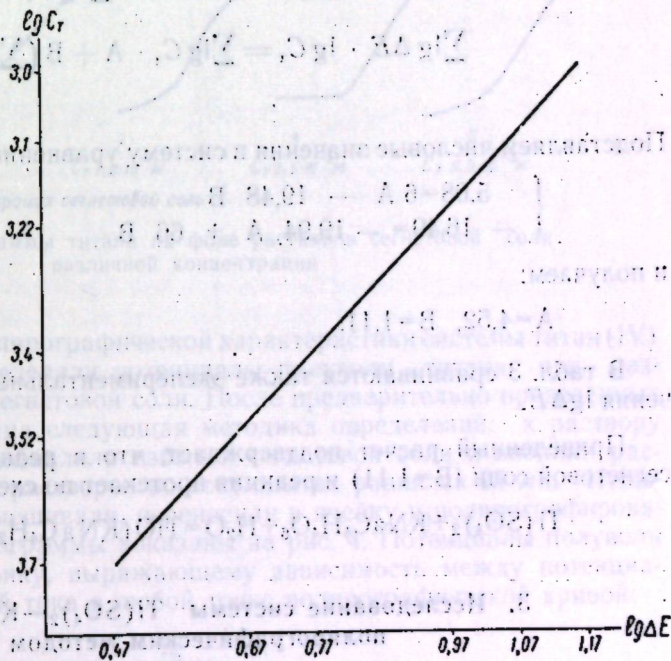


Таблица 3

Расчет уравнения зависимости $\lg \Delta E$ от $\lg C_T$

$\lg C_T$	$\lg \Delta E$	$(\lg C_T)^2$	$\lg \Delta E \cdot \lg C_T$	$\lg \Delta E_{\text{вычисл}}$	f	f^2	$f_{\text{ср. квадратич}}$
-3,00	1,17	9,00	-3,51	1,19	+0,02	0,0004	$\sqrt{\frac{0,0043}{5}} = \pm 0,029$
-3,10	1,07	9,30	-3,31	1,08	+0,01	0,0001	
-2,22	0,95	10,36	-3,05	0,95	0	0	
-3,40	0,77	11,56	-2,61	0,75	-0,02	0,0004	
-3,52	0,65	12,39	-2,28	0,62	-0,03	0,0009	
-3,70	0,47	13,69	-1,73	0,42	-0,05	0,0025	
$\Sigma -19,94$	$\Sigma 5,08$	$\Sigma 66,30$	$\Sigma -16,49$			$\Sigma f^2 = 0,0043$	

Составляя на основании этих данных обычное уравнение для метода наименьших квадратов, получаем

$$\begin{aligned} \Sigma \lg \Delta E &= nA + B \Sigma \lg C_T \\ \Sigma \lg \Delta E \cdot \lg C_T &= \Sigma \lg C_T \cdot A + B (\Sigma \lg C_T)^2 \end{aligned} \quad (4)$$

Подставляем числовые значения в систему уравнений (4)

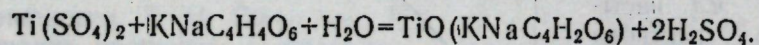
$$\begin{cases} 5,08 = 6A - 19,48 B \\ -16,49 = -19,94 A + 66 B \end{cases}$$

и получаем:

$$A = 4,52, \quad B = 1,11.$$

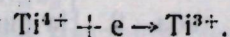
В табл. 3 сравниваются также экспериментальные и вычисленные значения $\lg \Delta E$.

Приведенный расчет подтверждает, что в реакцию вступает 1 моль сегнетовой соли ($B = 1,11$) и реакция протекает по схеме:



3. Исследование системы $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 - \text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ полярографическим методом

В 1932 г. Цельтцер [11] показал возможность восстановления титана (IV) из кислых растворов при потенциале $-0,81$ в. Восстановление титана (IV) при полярографировании его солей протекает по схеме:



Второй волны, соответствующей восстановлению титана до металлического, обнаружить не удалось. Известно, что сила диффузионного тока тита-

на сильно зависит от pH раствора: при избытке кислоты потенциал восстановления титана сближается с потенциалом выделения водорода и полярографическая волна титана сливается с водородной волной; пониженные кислотности раствора приводит к гидролизу солей титана. А. М. Занько с сотрудниками [3] показал влияние уменьшения кислотности на полярографическое определение титана. Из приведенных данных видно, что количественное определение титана при кислотности раствора ниже 0,05 н. приводит к большим ошибкам.

В 1938 г. Страбл [2] для улучшения формы волны титана применил винную и лимонную кислоты и их соли и нашел, что пропорциональность между высотой волны и концентрацией титана сохраняется в довольно широких пределах кислотности.

В этой части нашей работы была поставлена задача изучить процесс комплексообразования между титаном и сегнетовой солью и составить электрохимическую характеристику титана на фоне сегнетовой соли. Определение производили в атмосфере азота, максимумы на кривых подавляли желатином.

Константа капилляра составляла $1,71 \text{ м}^2/\text{с} \cdot \text{сек}^{-1/2}$. В качестве анода применяли насыщенный каломельный электрод, соединенный с ячейкой при помощи мостика из насыщенного хлористого калия. Концентрацию водородных ионов контролировали на потенциометре ЛП-5 со стеклянным электродом.

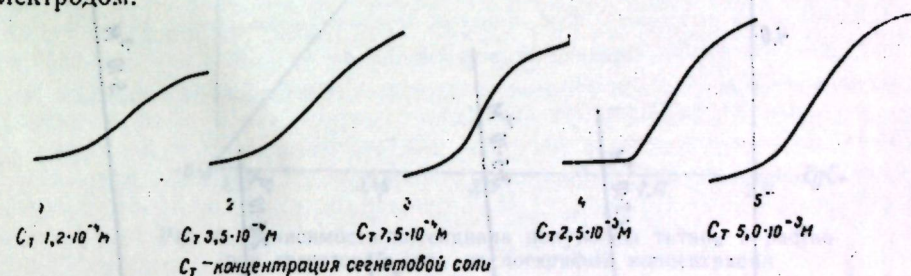


Рис. 4. Полярограммы титана на фоне растворов сегнетовой соли различной концентрации

Для получения полярографической характеристики системы титан (IV) — сегнетова соль определяли потенциалы полуволи титана при различной концентрации сегнетовой соли. После предварительно проведенных опытов была выработана следующая методика определений: к раствору сернокислого титана добавляли избыток сегнетовой соли и вводили раствор желатина. Объем растворов во всех опытах равнялся 25 мл. Испытуемые растворы перемешивали, переносили в ячейку и полярографировали. Полученные полярограммы показаны на рис. 4. Потенциалы полуволи рассчитывали по графику, выражающему зависимость между потенциалом полуволи и силой тока в любой точке полярографической кривой:

$$E - \lg \frac{i}{id - i}.$$

Угловой коэффициент, характеризующий поляризацию при электролизе титана, определяли по графикам в системе координат $E - \lg \frac{i}{id - i}$

где E — потенциал восстановления титана.

Несмотря на необратимость процесса было вычислено координационное число P . Данные, полученные после обработки полярографических кривых, приведены в табл. 4 и на рис. 5 и 6.

Таблица 4

Полярографическая характеристика системы титан (IV) — сегнетова соль при различной концентрации сегнетовой соли

Концентрация, мол/л		рН	Высота волны м.м	Id мка	$E_{1/2}$ в	Угловой коэффициент	P
сернистокислого титана	сегнетовой соли						
$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	1,1	15	12,7	-0,43	0,10	1,10
$1,2 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	1,3	22	18,7	-0,46	0,08	
$1,2 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	1,6	25	21,2	-0,48	0,07	
$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	1,9	26	22,1	-0,51	0,07	
$1,2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-2}$	2,0	27	22,9	-0,53	0,07	

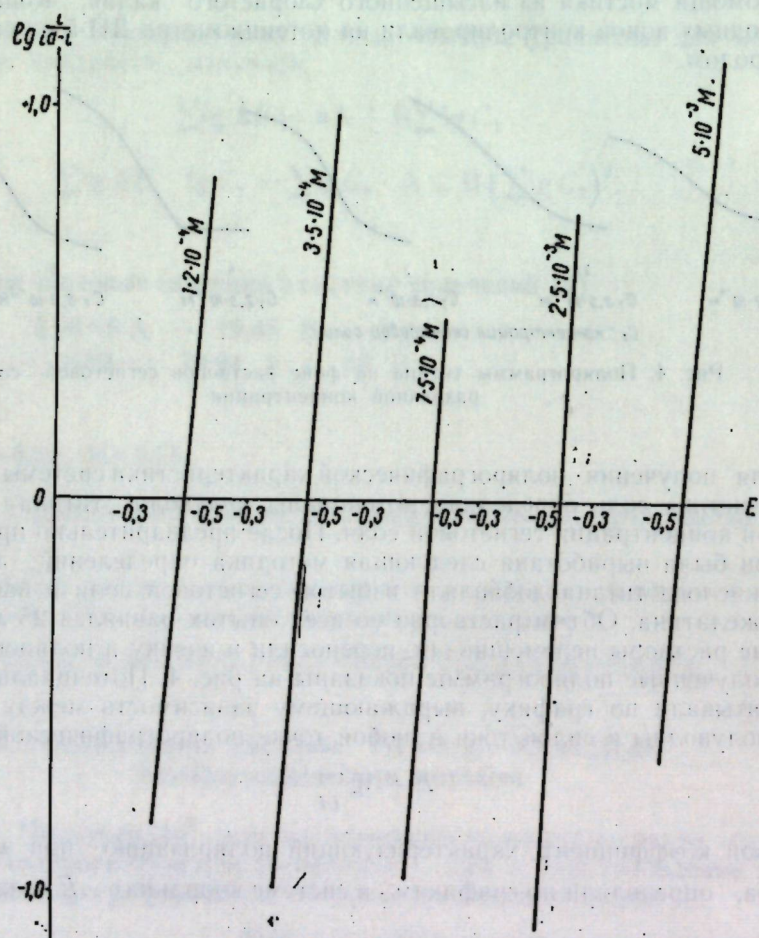


Рис. 5. Зависимость $\lg \frac{i}{id-i}$ от E для титана в растворах сегнетовой соли.

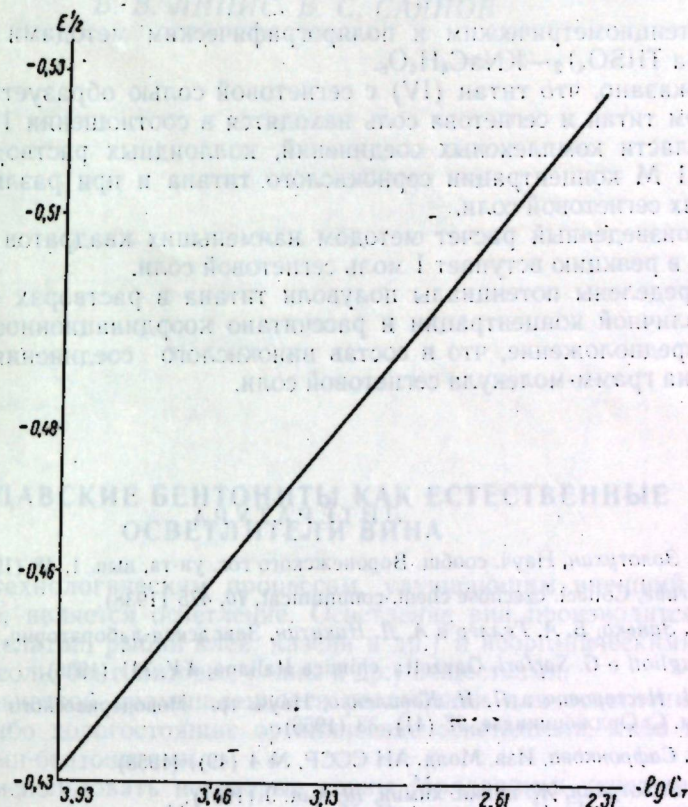


Рис. 6. Зависимость потенциала полувольты титана в растворах сегнетовой соли от логарифма концентрации

Из данных табл. 4 видно, что при увеличении концентрации сегнетовой соли диффузионный ток возрастает вследствие усиления процесса комплексообразования. Потенциалы полувольты титана смещаются в положительную область. При рН=2 и при увеличении концентрации сегнетовой соли до $5 \cdot 10^{-2}$ М разница в потенциалах полувольты титана достигает 0,08 в.

Значения угловых коэффициентов показывают, что протекает необратимый процесс. Координационное число P рассчитано по формуле:

$$P = \frac{\Delta E_{1/2} \cdot n}{0,059 \cdot \Delta \lg C_T}$$

где $E_{1/2}$ — разность потенциалов полувольты, определенных при различной концентрации сегнетовой соли;

n — число электронов, участвующих в процессе восстановления;

$\Delta \lg C_T$ — разность логарифмов концентрации сегнетовой соли.

После расчета получим $P=1$. Можно сделать предположение, что в состав виннокислого соединения титана входит одна грамм-молекула сегнетовой соли, что находится в соответствии с данными, полученными потенциометрическим методом.

ВЫВОДЫ

Потенциометрическим и полярографическим методами исследована система $Ti(SO_4)_2-KNaC_4H_4O_6$.

Показано, что титан (IV) с сегнетовой солью образует соединение, в котором титан и сегнетова соль находятся в соотношении 1 : 1. Определены области комплексных соединений, коллоидных растворов и осадков при 0,1 М концентрации сернокислого титана и при различных концентрациях сегнетовой соли.

Произведенный расчет методом наименьших квадратов подтверждает, что в реакцию вступает 1 моль сегнетовой соли.

Определены потенциалы полуволи титана в растворах сегнетовой соли различной концентрации и рассчитано координационное число. Сделано предположение, что в состав виннокислого соединения титана входит одна грамм-молекула сегнетовой соли.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Золотухин, Науч. сообщ. Воронежского гос. ун-та, вып. 1, 48 (1941).
2. R. Strube, Collect. czechose chem. communicat, 10, 475 (1938).
3. А. М. Занько, Б. А. Геллер и А. Д. Никитин, Заводская лаборатория, № 9, 976 (1940).
4. V. Caglioti e G. Sartori, Gazzetta chimica Italiana, XV, 741 (1936).
5. В. Н. Нестерович и П. Н. Коваленко, Науч. тр. Новочеркасского политех. ин-та им. С. Орджоникидзе, 27 (41), 33 (1956).
6. Н. Н. Сафронкова, Изв. Молд. АН СССР, № 4 (49), (1958).
7. В. К. Золотухин, Ж. прикл. химии, 10, вып. 9 (1937).
8. А. К. Бабко и К. Е. Клейнер, Ж. общ. химии, 17, вып. 7 (1947).
9. М. С. Барвинок, Ж. общ. химии, 19, вып. 4 (1949).
10. Г. Н. Павлинова, Уч. зап. Якутского гос. ун-та, вып. 1 (1957).
11. S. Zeltzer, Collect. czechose chem. communicat, 4, 319 (1932).

Н. Н. САФРОНКОВА

ЧЕРЧЕТАРЯ ТАРТРАЦИЛОР АЧИЗЬ АИ ТИТАНУЛУИ
ПАТРУВАЛЕНТ ДУПЭ МЕТОДЕЛЕ ФИЗИКО-КИМИЧЕ

Резумат

А фост черчетатэ система $Ti(SO_4)_2 - KNaC_4H_4O_6$ дупэ методеле потенциометриче ши поларографиче. Синт стабилите режииуниле компуши-лор комплексъ, солуциилор колоидале ши пречипитацилор, кончен-трация сулфатулуи де титан ши кончен-трацииле сэрий сигнет, фиинд константе. Есте доведит, кэ титанул (IV) ку саря сигнет формязэ компушь, ын каре титанул ши саря сигнет се гэсеск ын пропорция 1 : 1. Резултателе черчетэрилор дупэ метода поларографиче се афлэ ын кореспундере ку да-теле, обцинунте дупэ метода потенциометрике.

Б. В. ЛИПИС, В. С. САЯНОВ

МОЛДАВСКИЕ БЕНТОНИТЫ КАК ЕСТЕСТВЕННЫЕ
ОСВЕТИТЕЛИ ВИНА

Важным технологическим процессом, улучшающим внешний вид и качество вина, является осветление. Осветление вина производится органическими (желатин, рыбий клей, казеин и др.) и неорганическими (желтая кровяная соль, бентонитовые глины и др.) веществами.

В винодельческой промышленности республики для осветления вина применяют либо дорогостоящие органические осветлители, либо пользуются заводскими бентонитами.

Попытки использовать некоторые глины Молдавии в качестве осветлителей уже проводились. Например, А. К. Родопуло и В. П. Гвелесиани [1] исследовали тираспольские глины, но получили отрицательные результаты. При выборе проб для изучения осветляющей способности необходимо отбирать глины с определенным минералогическим и гранулометрическим составом. Как известно, оклеивающая активность бентонита находится в прямой зависимости от содержания в нем минералов монтмориллонитовой группы и дисперсности агрегатов.

В Молдавии таким требованиям отвечают прослои разложившегося вулканического пепла (бентонитовые глины). Тонкие прослои бентонитов, до 0,10 м мощности, отмечались многими исследователями, но они представляли только научный интерес.

Однако в последние годы В. С. Саянов во время геологических работ в северных районах Молдавии среди третичных отложений встретил прослой бентонитов мощностью от 0,40 до 1,15 м и проследил их на несколько сот метров, а иногда и километров. Эти бентониты могут служить объектом добычи.

Местонахождение бентонитовых прослоев схематически показано на рис. 1 (треугольничками обозначены пункты, из которых бентониты опробованы для оклейки молдавских вин; кружочками выделены промышленные скопления бентонитов, но еще не опробованные).

Обнаруженные бентониты залегают среди отложений тортона и нижнего сармата. Наиболее значительные скопления бентонитов находятся в Окницком районе у села Бырново. В обнажениях возле упомянутого села под нижнесарматскими оолитовыми известняками залегают слои бентонита мощностью 2,0—2,15 м, однако средняя часть этого слоя (1,0 м) сильно обогащена трепелом и для оклейки вина не пригодна. Поэтому продуктивная мощность равна 1,0 — 1,15 м. Ниже идет многометровая

толща песка, содержащего нижнесарматскую фауну, с несколькими тонкими прослоями бентонитов и пачка глинистых трепелов. Почти на контакте с меловыми породами находится второй, пригодный для разработки прослой бентонита мощностью 0,70 м.

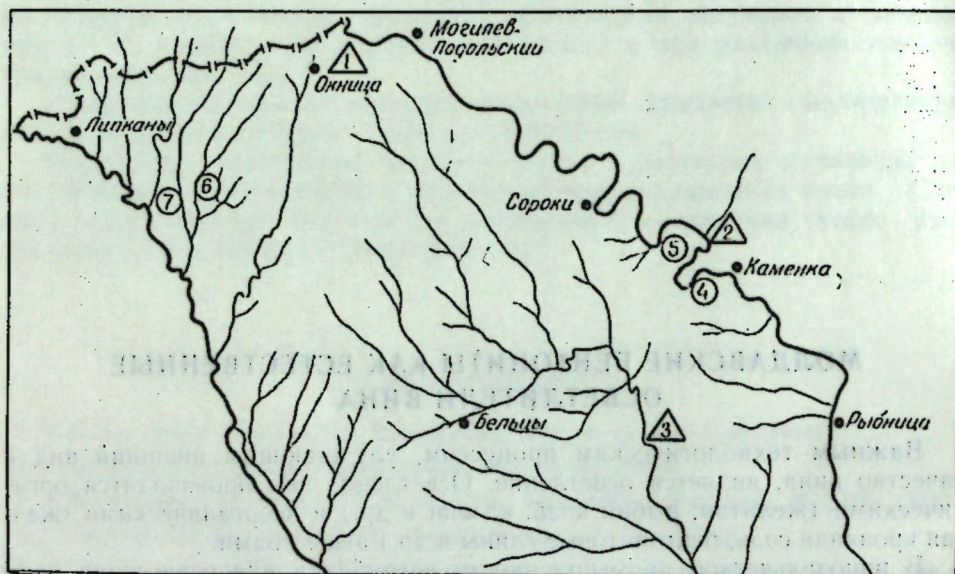


Рис. 1. Схематическая карта местонахождений бентонитов: 1 — с. Бырново; 2 — с. Кузьмин; 3 — с. Стефанешты; 4 — с. Нападово; 5 — с. Вертужаны; 6 — с. Гордиешты; 7 — с. Фетешты

Следующий выход бентонитов обнаружен у села Кузьмин Рыбницкого района (на территории бывшего Каменского района) в левом борту балки, находящейся к востоку от села. Здесь на контакте мелозых и вышележащих пород встречен прослой бентонита мощностью 0,60—0,80 м. Перекрывается бентонит многометровой толщей песков и известняков.

Промышленные скопления бентонитов находятся во Флорештском районе у села Стефанешты, где на левом берегу реки Реут, среди нижнесарматских известняков наблюдается слой бентонита, который прослеживается на несколько сот метров.

Бентониты из всех перечисленных пунктов были опробованы Б. В. Липисом для осветления вин. Результаты оклейки вин этими бентонитами были положительные.

Приведем характеристику этих бентонитов.

По внешнему виду бентониты зеленого цвета, участками с желто-бурыми пятнами, жирные на ощупь, с восковым блеском на свежих срезах, в естественном состоянии мягкие и легко чертятся ногтем, в воде набухают, сильно увеличиваясь в объеме и превращаясь затем в жидкую кашу. Некоторые бентониты уплотнены за счет присутствия карбонатов (часто в виде мелких раковин фораминифер, пелеципод, а нередко и мелкокристаллического кальцита).

Под микроскопом бентониты сложены преимущественно мелкочешуйчатыми агрегатами монтмориллонита и гидрослюды, кроме того, среди алевритовых частиц встречаются разложившиеся вулканические стекла, кварц и редко полевые шпаты.

По гранулометрическому составу бентониты отвечают глинам, за исключением образца 505, который согласно классификации М. Ф. Викулловой [2] можно отнести к алевритам, что наглядно видно из табл. 1.

Таблица 1
Гранулометрический состав третичных бентонитов Молдавии

Местонахождение бентонитов	№ обр.	Содержание частиц, %			
		<0,001 м.м	0,001—0,01 м.м	0,01—0,1 м.м	0,1—0,25 м.м
с. Бырново	А	29,22	42,47	28,31	—
с. Бырново	4	27,46	44,22	28,32	—
с. Бырново	2	26,80	59,44	14,26	—
с. Кузьмин	467	47,82	44,47	7,71	—
с. Стефанешты	505	13,24	36,14	49,28	1,4

* Анализ выполнен Ф. С. Пересом.

Минеральный состав бентонитов исследовался пофракционно.

Крупные фракции размером от 0,01 мм и выше представлены в основном угловатыми обломками вулканического стекла, в разной степени раскристаллизованного, что сильно затрудняло измерение показателей преломления, которые колеблются от 1,484 до 1,497 (по нижнему пределу, отвечающему более свежим участкам). В виде отдельных зерен встречаются циркон, гранат, апатит и рудные минералы.

Таблица 2
Показатели преломления вулканического стекла

№ обр.	505	467	4	2	А
N стекла	1,495—1,513	Свежего стекла нет	1,497	1,497	1,484

Только в образце из с. Кузьмин (обр. 467) вулканического стекла мало, оно сильно разрушено, и фракция более 0,01 мм состоит преимущественно из хорошо окатанных зерен кварца. Пелитовые фракции в большинстве изученных бентонитов составляют свыше 70% и от их состава зависит осветляющая способность.

Пелитовые фракции исследованных образцов состоят из монтмориллонита и в ряде случаев из смеси монтмориллонита и гидрослюды, что наглядно видно из приведенных на рис. 2 дифференциальных кривых нагревания этих фракций. Кривые нагревания снимались в тормической лаборатории Института геологии и полезных ископаемых Молдавского филиала АН СССР В. М. Бобринским. На кривых нагревания (1—7) отчетливо наблюдается три эндозффекта, характерных для монтмориллонита. Первый, наибольший эндотермический эффект с максимумом при 115—130°, обусловлен выделением межплоскостной воды, кроме того, на кривых 1 и 3 имеется ступенька при 175—200°, присущая многим монтморил-

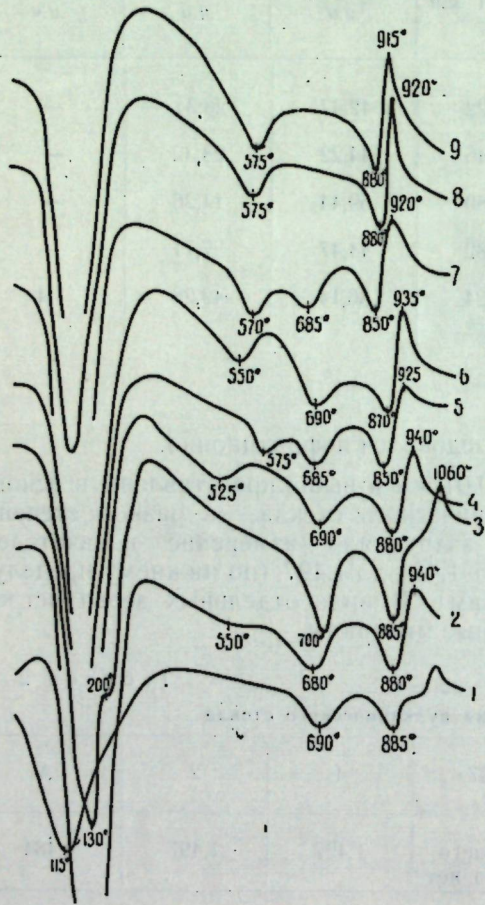
лонитам. Природа этого эффекта согласно К. М. Федотьеву [3], вероятно, обусловлена удалением воды, связанной с поглощенными ионами кальция и магния, обладающими значительной гидрофильностью. Вторая остановка с максимумом при 650—700° обусловлена выделением конституционной воды. Наличие третьей эндотермической остановки при 850—886° связано с разрушением кристаллической решетки. Третий эндотермический эффект переходит в экзотермический с пиком при 920—1060°. Неглубокие эндотермические эффекты при максимуме 550 и 578°, выраженные на кривых 2, 5, 6 и 7 (рис. 2), соответствуют гидрослюде. Таким образом, в этих образцах наряду с монтмориллонитом присутствует гидрослюда.

По характеру кривых нагревания 8 и 9 (рис. 2) однозначно определить минеральный состав тонкодисперсных частиц трудно, так как подобные кривые могут дать следующие смеси: монтмориллонит и гидрослюда, монтмориллонит и бейделлит (о природе последнего у минералогов нет единого мнения). Но, судя дополнительно по химическому составу этого образца (табл. 3, обр. 467), он все же стоит ближе к монтмориллонитам.

Для подтверждения сделанных выводов о минералогическом составе описываемых образцов в табл. 3 приводятся данные о химическом составе неотмученных бентонитов, а также химический состав монтмориллонита, заимствованные из работы И. И. Гинзбурга и И. А. Рукавишниковой [4], данные о составе аскангеля и аскангелины, которые применяются для очистки вина.

Из приведенных данных видно, что молдавские бентониты по содержанию основных химических компонентов близки к аскангелине и монтмориллониту.

Для них характерно низкое содержание Al_2O_3 (до 19%) и преобладание в большинстве образцов MgO над CaO . В пробе 4 и 2 как будто наоборот, но это вызвано присутствием свободного $CaCO_3$. В действительности CaO , входящий в состав глинистого вещества в качестве обменных катионов, составляет не более 1,68%. Некоторое повышенное содержание K_2O можно объяснить присутствием гидрослюды в виде примеси или за счет вулканического стекла.



2. Дифференциальные кривые бентонитов:
1—обр. 505 фр. 0,001 м.м.; 2—обр. фр. 0,001 м.м.;
3—обр. А. 0,01—0,001 м.м.; 4—обр. 4 фр. 0,001 м.м.;
5—обр. 4 фр. 0,01—0,001 м.м.; 6—обр. 2 фр.
0,001 м.м.; 7—обр. 7 фр. 0,01—0,001 м.м.;
8—обр. 467 фр. 0,001 м.м.; 9—обр. 467
фр. 0,01—0,001 м.м.

Таблица 3

Химический состав бентонитов в вес. % по отношению к воздушно сухой навеске*

Компоненты	с. Бырново				с. Кузьмин		Монтмориллонит, ст. Губская по И. И. Гинзбургу[4]	Аскангель обр. 57а	Аскангелина обр. 59а
	№ обр.		с. Штефанешты		с. Кузьмин				
	А	2	505	467	467	467			
SiO_2	44,52	31,84	49,91	52,02	51,20	51,20	54,23	51,04	
TiO_2	—	—	—	—	—	—	0,33	0,25	
Al_2O_3	17,57	14,11	17,06	15,50	18,61	18,61	17,12	16,86	
Fe_2O_3	3,48	3,8	3,13	5,30	5,27	5,27	3,95	3,25	
CaO $\left\{ \begin{array}{l} a \\ б \end{array} \right.$	3,65	25,05	3,32	1,26	—	—	—	—	
	1,39	1,14	0,72	0,35	2,30	2,30	1,52	1,00	
MgO $\left\{ \begin{array}{l} a \\ б \end{array} \right.$	4,6	1,44	4,80	5,87	—	—	—	—	
	3,9	1,01	3,64	4,88	3,47	3,47	3,99	4,71	
Na_2O	0,52	0,72	0,38	0,39	—	—	2,20	0,65	
K_2O	1,26	1,63	1,24	1,17	—	—	1,62	0,50	
H_2O	16,8	10,8	16,7	12,9	15,20	15,20	9,62	14,68	
H_2O+	6,7	9,7	4,5	4,4	3,40	3,40	2,08	6,87	
Сумма	99,11	99,40	100,94	98,71	—	—	100,38	99,89	

*Анализ выполнен В. М. Рологом.

Примечания: а — общее содержание (свободная примесь в виде карбонатов плюс содержание алюмосиликатной части); б — остаток, входящий в глинистое вещество.

Мы, конечно, учитываем, что часть окислов входит в состав других минералов и вулканического стекла, но все же их количество позволяет судить о природе преобладающих глинистых частиц.

Приведенные материалы указывают, что молдавские бентониты преимущественно состоят из монтмориллонита, а в ряде случаев содержат также примесь гидрослюда. Образовались они, вероятно, за счет подводного разложения вулканических стекол, некоторые из них затем были переотложены.

Таким образом, молдавские бентониты по минералогическому и градулометрическому составу, а также по происхождению близки к отечественным бентонитам.

Описанные выше бентониты были опробованы Б. В. Липисом для осветления молдавских вин. Результаты осветления частично приведены в табл. 4.

Таблица 4

Результаты осветления вина молдавскими бентонитами

№ обр.	Содержание железа	Белковый азот	Общий азот	Титруемая кислотность	рН
	мг/л				
Мускат сухой без обработки (контроль)	15,3	33,6	434	4,6	3,44
505	10,8	12,3	407	4,1	3,51
467	11,7	11,2	371	4,1	3,57
1	12,1	12,3	406	4,1	3,57
2	11,3	11,2	392	4,1	3,4
Аскангель	13,2	11,2	406	4,3	3,55

Испытания молдавских бентонитов проводились на разных по составу и по типам винах. В вина бентониты вносились в виде 5%-ных водно-сосудовых эмульсий. Введение в суспензию бикарбоната натрия обусловлено составом молдавских глин, содержащих очень мало щелочей по сравнению с такими бентонитами, как аскангель. Наиболее эффективная доза бентонитов — 100—150 г на 1 гл вина.

Из данных табл. 4 видно, что бентониты существенно понижают количество белкового и общего азота, несколько снижают титруемую кислотность вина, однако качество вина при этом не ухудшается. Аналогичные результаты получили В. М. Лоза и А. С. Вечер [6, 7] при оклейке вина огланлинским бентонитом и крымским киллом. Молдавские бентониты поглощали соединения железа, что также отмечалось многими авторами при работе с другими бентонитами. Оклеенные молдавскими бентонитами вина не приобретают постороннего запаха и вкуса. Следовательно, по своим осветляющим действиям на вино молдавские бентониты не уступают бентонитам других районов. Поэтому винодельческая промышленность республики должна быть заинтересована в быстрейшем получении этого ценного естественного сырья. Потребности виноделия могут быть удовлетворены путем организации карьера в указанных выше пунктах. Особенно в благоприятных условиях для добычи находятся бентониты из окрестностей села Бырново, где они перекрываются известняками, которые в настоящее время разрабатываются открытым способом в карьере Уп-

равления стройматериалов. У сел Кузьмин и Штефанешты бентониты можно извлекать либо открытым способом при комплексной добыче с известняками, либо штольнями. (Аналогичные прослои бентонитов мощностью от 0,05 до 0,70 м разрабатываются с помощью штолен в соседней Хмельницкой области УССР, на Пыжевском месторождении, и 0,30 — 0,40 м прослои на Станиславовском). Кроме указанных пунктов, эксплуатацию бентонитов можно организовать возле сел Фетешты, Гординешты (Единецкого района) и у сел Нападово и Вертюжаны (Флорештского района), где их мощность колеблется от 0,40 до 0,75 м, а по своему составу они не отличаются от вышеописанных (опробование этих бентонитов для осветления молдавских вин еще не проводилось).

На территории Молдавии, кроме перечисленных пунктов, промышленные скопления высококачественных бентонитов мощностью от 0,4 до 1,0 м могут быть обнаружены в Приднестровье от г. Каменка до с. Наславча, на контакте меловых и третичных пород, а также среди отложений нижнего сармата. Кроме того, перспективными являются северо-западные районы республики, где среди тортонских и нижнесарматских известняков встречаются прослои бентонитов мощностью 0,30—0,80 м.

Необходимо также отметить, что предварительное осветление молдавских вин среднесарматскими глинами (приуроченных к верхним частям среднесарматского разреза), широко развитыми в Каларашском, Кишиневском, Бульбокском, Котовском и Бендерском районах дало положительные результаты. Термическое и оптическое изучение этих глин указывает на их гидрослюдисто-монтмориллонитовый состав.

Все это говорит о том, что среднесарматские глины указанных районов могут быть хорошими естественными осветлителями вин.

Исходя из вышеизложенного, можно сделать следующие выводы:

1. На территории Молдавской ССР имеются промышленные скопления бентонитовых глин, пригодных для осветления вин.
2. Наиболее перспективными районами для поисков бентонитов являются приднестровские районы МССР от г. Каменка до с. Наславча, а также северо-западные районы республики.
3. Необходимо как можно скорее приступить к использованию местных бентонитов и детально изучить механизм осветления вин молдавскими бентонитами. Такую работу желательно провести совместно виноделам, химикам и геологам.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Радупуло, В. П. Гвелесиани, Сравнительное изучение бентонитов как осветителей вина, Виноделие и виноградарство СССР, № 4 (1951).
2. Методическое руководство по петрографо-минералогическому изучению глин, Госгеолгиздат, 1957.
3. К. М. Федотьев, К вопросу о термической диссоциации трехводного гидрата глинозема, Сб. посв. Д. С. Белянкину, Изд-во АН СССР, 1946.
4. И. И. Гинзбург и И. А. Рукавишников, Минералы древней коры выветривания Урала, Изд-во АН СССР, 1951.
5. Д. С. Белянкин, В. П. Петров, Петрографический состав и происхождение асканских глин, Изв. АН СССР, серия геол., № 2 (1950).
6. В. М. Лоза, А. С. Вечер, Осветление вин бентонитами, Виноделие и виноградарство СССР, № 8 (1948).
7. В. М. Лоза, А. С. Вечер, Эффективность осветления вин различными бентонитами, Виноделие и виноградарство СССР, № 7 (1950).

Б. В. ЛИПИС, В. С. САЯНОВ

БЕНТОНИТУРИЛЕ МОЛДОВЕНЕШТЬ КА МАТЕРИАЛ НАТУРАЛ ПЕНТРУ ЛИМПЕЗИРЯ ВИНУЛУИ

Резумат

Ын аний дин урмэ ын райоанеле де мязэ-ноапте але Молдовей, ын ым-прежуримиле сателор Кузмин, Нападова, Штефанешть, Бырнова, Гординешть, Фетешть ши алтор, ау фост дескоперите де кэтре В. С. Саянов слюрь де бентонитурь ку о просиме, каре вариязэ де ла 0,40 пынэ ла 1,45 м ши каре пот авя о импортанцэ практикэ.

Ын урма студиерий, фэкуте де кэтре Б. В. Липис, а бентонитурилор молдовенешть с'а стабилит, кэ проприетатя лор де а лимпези винул есте ла фел де ефективэ ка ши а бентонитурилор дин алте региунь але Униуний Советиче.

Д. П. ПОПА, Г. В. ЛАЗУРЬЕВСКИЙ

О НЕКОТОРЫХ ВОПРОСАХ СТЕРЕОХИМИИ В РЯДУ СКЛАРЕОЛА

Конформация, т. е. пространственное расположение атомов и атомных групп молекулы, обусловленное взаимодействием непосредственно не связанных структурных частей ее, находится в тесной связи с реакционной способностью соединений. Вопросы конформации имеют особо важное значение в частности, при изучении терпеноидов, которые отличаются своеобразием структур и склонностью к различным превращениям и изомеризациям. Поэтому изучение реакций этих соединений без учета конформации нельзя считать достаточным.

Стереохимия терпеноидов в последнее время было посвящено особенно много работ. Опубликованы обстоятельные обзоры по стереохимии реакций циклизации и окисления [1, 2]. Однако в ряду дитерпенов проведено сравнительно мало таких исследований, если не считать отдельных работ по омоляным кислотам.

Теперь, когда класс дитерпеновых соединений расширился, а отдельные представители этого класса стали приобретать практическое значение, изучение стерической стороны реакций оказалось особенно интересным.

В данной работе мы рассмотрим стереохимию производных склареола— дитерпена, выделенного из мускатного шалфея, который приобрел известность в качестве исходного продукта для синтеза ряда душистых и физиологически активных веществ [3]. Эта задача возникла также в связи с обнаружением в процессе работы со склареолом целого ряда противоречивых, на первый взгляд необъяснимых фактов.

Современная стереохимия использует различные методы определения конформации соединений. К ним в первую очередь следует отнести физические методы (дифракция рентгеновых лучей, дифракция электронов, измерение дипольных моментов, спектроскопические методы и др.). Однако вопрос о положении замещающих групп и атомов в пространстве часто может быть решен и химическим путем в сочетании со спектроскопией, а также сопоставлением с известными конформациями подобных или родственных соединений, что позволяет исключить применение сложных физических методов, требующих специальной аппаратуры.

Если в молекуле имеется один или несколько асимметрических атомов углерода, то решение вопроса облегчается применением поляриметрии и метода молекулярного вращения. Метод молекулярного вращения успешно применяется в изучении стереохимии стероидов, терпенов и терпеноидов [4—6]. Сущность его заключается в том, что величина

$$[M]_D = \frac{[\alpha]_D \cdot \text{мол. в.}}{100}$$

названная молекулярным вращением, приближенно считается суммой частных вращений, вызванных каждым асимметрическим атомом углерода. При этом каждое частное вращение $\Delta[M]_D$ определяется характером замещающих групп или атомов при данном асимметрическом атоме углерода и может быть найдено как разность молекулярных вращений двух соединений, отличающихся только каким-либо заместителем при активном центре. Мы применили этот метод для выявления главных асимметрических центров, оказывающих решающее влияние на оптическую активность соединений ряда склареола.

Изучая оптические свойства полученных нами веществ и сопоставляя их активность с активностью известных соединений этого ряда, мы пришли к выводу, что главное значение во вращательной способности имеет асимметрический атом C_8 (табл. 1). Для пары склареол (I) — маноол (II) $\Delta[M]_D$ равна

$$\Delta[M]_D C_{8(01)} = [M]_{DI} - [M]_{DII} = -10,2 - 108,5 = -118,7.$$

Таблица 1

Влияние асимметрии при C_8 на оптическую активность соединений ряда склареола*

А	Б	$[\alpha]_D$ А	$[\alpha]_D$ Б	$[M]_D$ А	$[M]_D$ Б	$\Delta[M]_D$	Ссылка на литературу
I	II	-3,3	+37,4	-10,2	+108,5	-118,7	[13,14]
III	IV	-29	+30	-113,7	+99,6	-213,3	[14,15]
V	IV	-35,4	+30	-123,9	+99,6	-223,5	[14,15]
VI	VII	-10	+39,5	-31	+115,3	-146,3	[13,17]
VIII	IX	+3,5	+72,4	+9,8	+189,7	-179,9	[20,19]
XXVII	XIV	-7	+38	-21,7	+111	-132,7	[16,21]
—	X	—	+33,5	—	+91,1	—	[16]
—	XI	—	+31,5	—	+86,3	—	[16]
—	XII	—	+33,2	—	+96,3	—	[16]
—	XIII	—	+21,6	—	+71,7	—	[16]
—	XV	—	+26,5	—	+84,3	—	[16]
—	XXV	—	+27	—	+86,4	—	[15,21]
—	XXVI	—	+64	—	+205	—	[15,21]
XVI	—	-27,7	—	-109,1	—	—	[15]
XVII	—	-7	—	-23,7	—	—	[18]
XVIII	XIX	-17,3	+12,9	-43,9	+32,8	-76,7	[19]
XX	XXI	-11,6	+44,8	-31,1	+120,1	-151,2	[19]
—	XXII	—	+27,9	—	+78,7	—	[19]

А — соединения с четвертым заместителем при C_8 .

Б — соединения без четвертого заместителя или с изомерно расположенным заместителем при C_8 .

* Угол вращения для всех соединений определен в хлороформе. Исключением являются соединения VIII и XX, для которых вращение определено в бензоле и пиридине (соответственно).

Доля молекулярного вращения асимметрического атома C_{13} сравнительно мала и не может считаться решающей (табл. 2). Для маноола (II) и скларотриена (X), отличающихся отсутствием асимметрии при C_{13} , эта разность составляет всего +17,4.

$$\Delta[M]_D C_{13(01)} = [M]_{DII} - [M]_{DX} = 108,5 - 91,1 = +17,4$$

Таблица 2

Влияние асимметрии при C_{13} на оптическую активность соединений ряда склареола*

А	Б	$[\alpha]_D$ А	$[\alpha]_D$ Б	$[M]_D$ А	$[M]_D$ Б	$\Delta[M]_D$	Ссылка на литературу
II	X	+37,4	+33,5	+108,5	+91,1	+17,4	[14,16]
II	XII	+37,4	+33,2	+108,5	+96,3	+12,2	[14,16]
IV	XIII	+30	+21,6	+99,6	+71,7	+27,9	[14,16]
VII	XI	+39,5	+31,5	+115,3	+86,3	+19	[13,16]
IV	X	+30	+33,5	+99,6	+91,1	+8,5	[14,16]

А — соединения с четвертым заместителем при C_{13} .
Б — соединения без четвертого заместителя при C_{13} .

* Угол вращения для всех соединений определен в хлороформе.

Сумма этих величин с величиной соответствующего молекулярного вращения соединений, имеющих при C_8 или C_{13} кратную связь и ничем другим не отличающихся, равна величине молекулярного вращения соединений, содержащих гидроксильную группу при этих атомах. Так, например,

$$[M]_{DXIV} - 118,7 = [M]_{DXVII}; 111 - 118,7 = -7,7.$$

$[M]_{DXXVII}$, рассчитанное по $[\alpha]_D$, составляет -21,7. Остальные три асимметрических центра при C_5 , C_9 , C_{10} сохраняются во всех производных этого ряда и, следовательно, не имеют решающего значения при определении величины $\Delta[M]_D$. Однако следует отметить, что их значение непосредственно связано с конформацией циклов А и В. Исключение отного из них, изменение порядка сочленения циклов или пространственного расположения одного из заместителей резко изменяет величину $[\alpha]_D$. Так, у соединения XXV, содержащего экзоциклическую двойную связь, $[\alpha]_D = +27^\circ$, а у его изомера XXVI, у которого отсутствует асимметрический центр при C_9 , $[\alpha]_D = +64^\circ$ [15,21]. В ряду склареола, маноола и их производных для этих трех атомов углерода установлены определенные конформация и конфигурация, подобные производным ланостерина: транс- (е) сочленение циклов А и В, цис- (е) заместитель при C_9 и, следовательно, аксиальная (а) метильная группа при C_{10} [6, 7].

Боковая цепь при C_9 в результате свободного вращения может занимать самые различные положения в пространстве. В последнее время в литературе появилось краткое сообщение Барлтropa и сотрудников о синтезе склареола и 13-эписклареола из амбреннолида [8]. 13-эписклареола отличается от склареола правым вращением ($[\alpha]_D = +7$), высокой температурой плавления (130°) и наличием внутримолекулярной водородной связи, подтвержденной ИК-спектроскопией. Этот факт хорошо согласуется с подвижностью боковой цепи, которая в определенный момент может быть заторможена водородной связью, образовавшейся между двумя гидроксильными группами, когда они находятся в выгодном положении. На рис. 1 и 2 изо-

бражены выполненные нами модели молекулы склареола двух изомеров склареола относительно активного центра C_{13} . У первого из них (рис. 1) гидроксильные группы* предельно удалены друг от друга, а у второго (рис. 2) эти группы максимально сближены, что является необходимым условием для образования внутримолекулярной водородной связи. Можно полагать, что первый изомер является нормальным склареолом, а второй 13-эписклареолом.

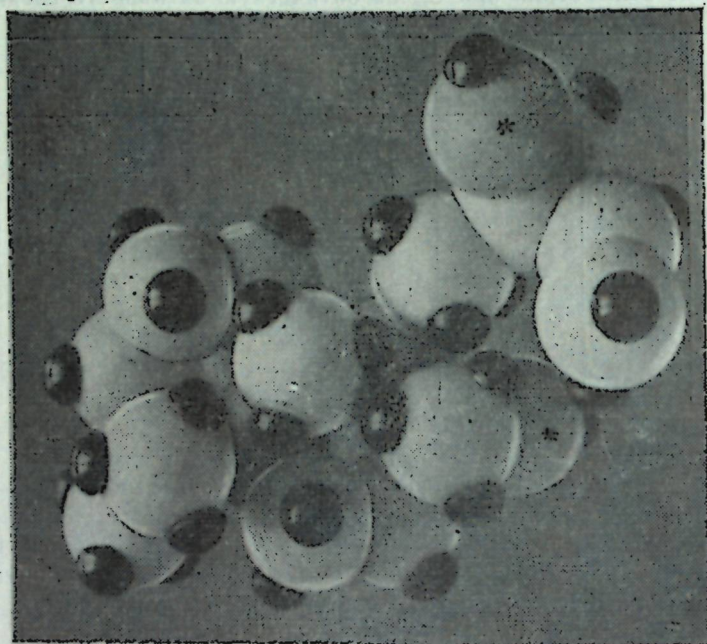


Рис. 1. Модель молекулы склареола с предельно удаленными гидроксильными группами

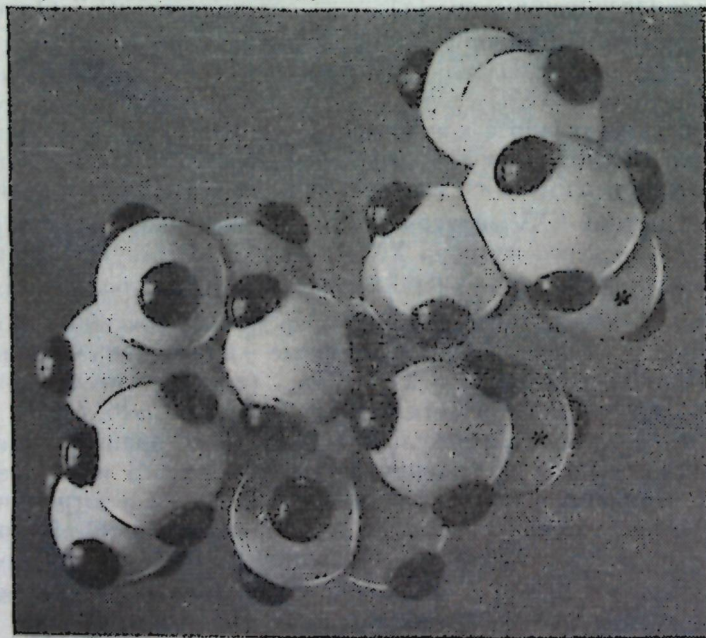


Рис. 2. Модель молекулы 13-эписклареола с предельно сближенными гидроксильными группами

* На рис. 1 и 2 гидроксильные группы помечены звездочкой.

Итак, заместители при восьмом асимметрическом атоме углерода играют главную роль в изменении молекулярного вращения соединений этого ряда. Исключение этого асимметрического центра или изменение порядка расположения его заместителей приводит к резкому изменению вращательной способности. Так как при подобных превращениях знак величины удельного вращения меняется на противоположный, то это изменение можно использовать для установления наличия или отсутствия превращений при восьмом атоме углерода в процессе реакций, ибо все соединения, утратившие асимметрию при C_8 , вращают плоскость поляризации вправо (табл. 1). Соединения, сохранившие экваториальный заместитель при этом атоме углерода, имеют левое вращение.

При проведении аминирования дихлорскларана (XXIII) и дихлорскларена (XXIV) нам пришлось встретиться с интересным фактом, объяснение которого можно найти только в стереохимии реакций склареола (I) и дигидросклареола (VI).

Как было установлено, дихлорскларан в отличие от дихлорскларена не аминируется. При нагревании дихлорскларана с диметил-, этил- и диэтиламинном в автоклаве при 75° реакция не протекает, и исходное вещество возвращается неизменным.

Только при повышенных температурах ($110-120^\circ$) наблюдается отщепление хлористого водорода с образованием непредельных углеводородов. Однако дихлорскларен дает соответствующие амины с отличным выходом с образованием семициклической двойной связи у C_8 .

Атом хлора при C_{13} в дихлорскларане, как и любой другой заместитель при этом атоме, прочно блокирован метильной группой. Поэтому реакция замещения нуклеофильным реагентом, протекающая по S_{N2} -механизму, будет идти с очень малым выходом или вовсе не будет иметь места, так как на образование переходного комплекса, очевидно, требуется большая затрата энергии. Первичный атом хлора в дихлорскларене не испытывает этих затруднений и прекрасно замещается на аминогруппу. Но поведение атомов хлора при C_8 , которые, казалось бы, стерически неотличимы, непонятно. О замене этого хлора на нуклеофильный реагент тем более не может быть речи. Здесь, кроме стерических препятствий со стороны метильной группы, имеют место препятствия со стороны аксиально расположенных групп и остатка кольца. Предпочтительной в этом случае будет реакция отщепления. Ввиду того что атом хлора при C_8 в дихлорскларене находится в экваториальном положении, отщепление идет согласно правилу Бартона с образованием семициклической $\Delta^{8(20)}$ двойной связи [10]. Эта связь доказана спектрально (максимум поглощения при 885 и 855 cm^{-1} (рис. 3.), а также химически окислением этил-

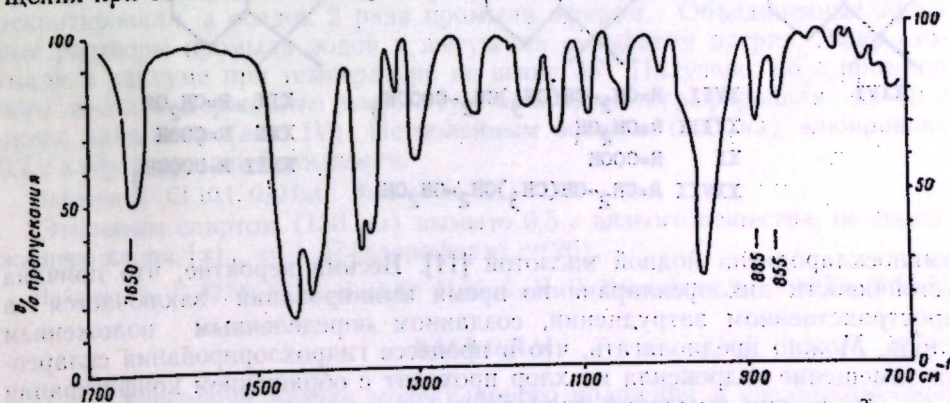
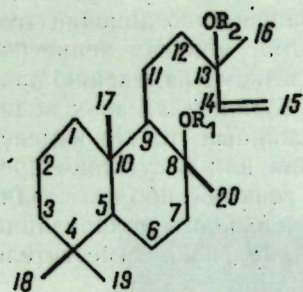
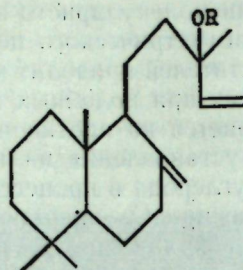


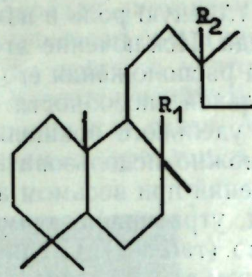
Рис. 3. ИК-спектр N-этил-15-аминосклародиена



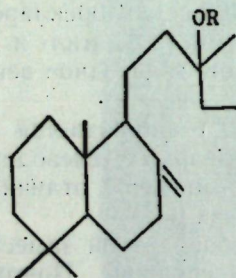
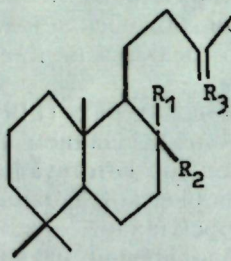
- I $R_1=R_2=H$
 III $R_1=R_2=COCH_3$
 V $R_1=H, R_2=COCH_3$



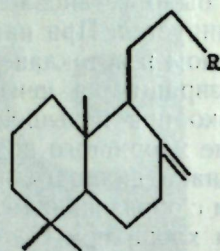
- II $R=H$
 IV $R=COCH_3$



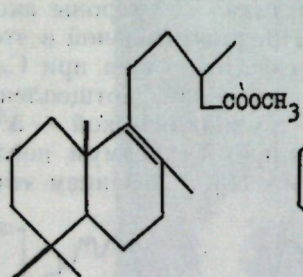
- VI $R_1=R_2=OH$
 XVI $R_1=R_2=OCOCCH_3$
 XXIII $R_1=R_2=Cl$

VII $R=H$ 

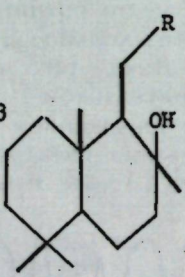
- VIII $R_1=OH, R_2=CH_3, R_3=O$
 IX $R_1+R_2=CH_2, R_3=O$
 XXIV $R_1=Cl, R_2=CH_3,$
 $R_3=CH-CH_2Cl$



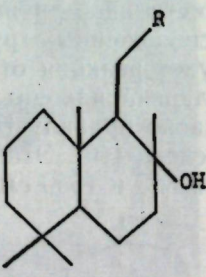
- X $R=C(=CH_2)-CH=CH_2$
 XI $R=C(=CH_2)-CH_2-CH_3$
 XII $R=C(CH_3)-CH-CH_2OH$
 XIII $R=C(CH_3)=CH-CH_2OCOCCH_3$
 XIV $R=CH(CH_3)-CH_2-CH_2OH$
 XV $R=C(CH_3)=CH-COOCCH_3$
 XXV $R=CH(CH_3)-CH_2-COOCCH_3$



XXVI



- XVII $R=CH_2-CH(CH_3)CH_2-COOCCH_3$
 XVIII $R=CH_2OH$
 XX $R=COOH$
 XXVII $R=CH_2-CH(CH_3)CH_2-CH_2OH$



- XIX $R=CH_2OH$
 XXI $R=COOH$
 XXII $R=COOCCH_3$

аминосclareдиена йодной кислотой [11]. Весьма вероятно, что причина устойчивости дихлорсclareна во время аминирования заключается в пространственном затруднении, созданном определенным положением хлора. Можно предполагать, что в процессе гидрохлорирования сclareола замещение гидроксильной группы на хлор происходит с обращением конфигурации у C_8 . Тогда при омылении подходящим реагентом должен образоваться правовращающий диол. Однако нам не удалось выделить это соединение

ни при ацетализе уксуснокислым калием, ни при обработке окисью серебра. В обоих случаях были получены одноатомный спирт и сclareны. При действии ацетата калия имеет место обратная перегруппировка [12] с образованием около 25% третичного спирта, легко превращающегося под действием реагента в сclareн. Окись серебра в применяемых условиях ведет к образованию смеси продуктов, в которой найдены первичный спирт и несомненные моногалогениды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Окисление N-этил-15-аминосclareдиена

83 мг хлоргидрата основания взболтали с 5 мл воды и добавили 3 мл 28%-ной йодной кислоты. Оставили стоять 4 часа. Затем отогнали с водяным паром образовавшийся формальдегид, охлаждая приемник льдом. Дистиллят отфильтровали от липкого маслянистого слоя и добавили к нему 10 мл 1%-ного теплого раствора димедона. После 10 минут нагревания выпадает объемистый осадок в виде шелковистых игл. Осадок отфильтровали и высушили в вакууме. Т. пл. 187—188°. Проба смешения с заведомо приготовленным формальдимедонатом депрессии не дает.

Ацетализ 8,15-дихлорсclareна ацетатом калия

430 мг хлорида, 10 мл сухого метилового спирта и 500 мг ацетата калия взбалтывали полчаса, затем в течение 1 часа нагревали на водяной бане с обратным холодильником и оставляли стоять до следующего дня. Спирт отогнали в вакууме, а остаток извлекли эфиром. Эфир промыли водой и высушили сульфатом натрия. После отгонки эфира получено 400 мг желтой жидкости, не содержащей хлора. Эту жидкость хроматографировали на 15 г окиси алюминия (акт. III). Петролейным эфиром (100 мл) вымыто 200 мг жидкости.

Найдено %: C 84,12; 84,22. H 11,10; 11,31. $C_{20}H_{34}O$. Вычислено %: C 82,75; H 11,72. $C_{20}H_{32}$. Вычислено %: C 88,15; H 11,86.

Спиртом (70 мл) вымыто 90 мг бесцветной густой жидкости.

Найдено %: C 83,12; 82,91; H 11,96; 11,89. $C_{20}H_{34}O$. Вычислено %: C 82,75; H 11,72.

Омыление окисью серебра

2 г дихлорида, 40 мл влажного эфира и 5 мл метанола в течение 45 часов встряхивали со свежесаженой и промытой окисью серебра, полученной из 4 г азотнокислого серебра и 1,5 г едкого кали. Затем эфир декантировали, а осадок 2 раза промыли эфиром. Объединенные эфирные растворы промыли водой и высушили сульфатом натрия. Эфир отогнали в вакууме при температуре не выше 35°. Получено 1,6 г прозрачного масла, содержащего хлор. Эту смесь хроматографировали на 50 г окиси алюминия (акт. IV). Петролейным эфиром (200 мл) элюировано 0,7 г хлорсодержащей жидкости.

Найдено %: Cl 10,1. $C_{20}H_{33}Cl$. Вычислено %: Cl 11,5.

Этиловым спиртом (150 мл) вымыто 0,5 г вязкого вещества, не содержащего хлора, $[\alpha]_D = +57$ (хлороформ; $c=26$).

Найдено %: C 82,58; 82,86. H 11,45; 11,56. $C_{20}H_{34}O$. Вычислено %: C 82,73; H 11,72.

ВЫВОДЫ

1. На основании метода молекулярного вращения и сделанных сопоставлений установлено, что решающую роль в оптической активности соединений ряда сclareола и манолола играет асимметрический центр C_8 .

2. Высказано предположение о том, что различное поведение атомов хлора при C_8 в дихлорскларане и дихлорскларене при аминировании зависит от пространственного расположения атомов хлора в этих соединениях.

3. Путем замены галогена на гидроксил в дихлорскларене ацетатом калия и окисью серебра не удалось получить правовращающего диола.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Смит, В. Ф. Кучеров, Усп. химии, 28, 272 (1959).
2. Л. Ружичка, Перспективы развития органической химии, Изд-во иностр. лит., 1959, стр. 187.
3. Д. П. Попа, Г. В. Лазурьевский, Ж. общ. химии, 30, 2074 (1960).
4. D. H. R. Barton, J. Chem. Soc., 1945, 813; 1946, 512; 1946, 1116.
D. H. R. Barton, J. D. Cox, J. Chem. Soc., 1948, 783.
5. W. Klyne, J. Chem. Soc., 1952, 2916.
6. W. Klyne, J. Chem. Soc., 1953, 3072.
7. Chiburtz, Rinicker, Helv. Chim. Acta, 36, 1891 (1953).
8. J. A. Barltrop, D. B. Bigley, N. A. G. Rogers, Chem. and Ind., 1959, 400.
9. Д. П. Попа, Г. В. Лазурьевский, Ж. общ. химии, 30, 2070 (1960).
10. D. H. R. Barton, Campos-Neves, Cookson, J. Chem. Soc., 1956, 3500.
11. A. Chatterjee, S. G. Majumdar, Analyt. Chem., 28, 878 (1956).
12. И. Н. Назаров, И. Н. Азербасов, В. Н. Ракчеева, Ж. общ. химии, 18, 657 (1948).
13. M. M. Janof, Ann. Chim., 17, 5 (1932).
14. G. Ohloff, Helv. Chim. Acta, 41, 845 (1958).
15. G. Büchi, K. Bieman, Croat. Chem. Acta, 29, 163 (1957).
16. G. Ohloff, Lieb. Ann. 617, 134 (1958).
17. G. Ohloff, Chimia, 12, 113 (1958).
18. S. Bory, E. Lederer, Croat. Chem. Acta, 29, 157 (1957).
19. M. Hinder, M. Stoll, Helv. Chim. Acta, 36, 1997 (1953).
20. E. Lederer, M. Stoll, Helv. Chim. Acta, 33, 1345 (1950).
21. J. D. Cocker, T. G. Halsall, J. Chem. Soc., 1956, 4262.

Д. П. ПОПА, Г. В. ЛАЗУРЬЕВСКИЙ

УНЕЛЕ ЫНТРЕБЭРЬ ПРИВИТОР ЛА СТЕРЕОКИМИЕ ЫН СЕРИЯ СКЛАРЕОЛЕЙ

Резумат

Ын артиколул презент есте черчетатэ стереокимия деривацилор склареолей-компусулуй дитерпеник сепарат дин планта *Salvia sclarea* L.

Прин апликаря методей де ротация молекуларэ ши компараря активитэций оптиче а ачестор компушь ку активитатя компушило ку носкуць дин ачестэ серие с'а ажунс ла конклузия, кэ ролул принципал ын активитатя оптикэ ротативэ а деривацилор склареолей апарцине атомулуй асиметрик де карбон C_8 . Атомул асиметрик C_{13} компаратив инфлуенцяэ май пущин асупра активитэций оптиче, дар жоакэ ун рол принципал ла формаря еписклареолей.

Ексклудеря центрулуй асиметрик C_8 сау скимбаря диспозицией субституцилор ачестуй центру дуче ла скимбаря бруске а капачитэций ротативе. Ачест фапт поате фи апликаря ла черчетаря прочеселор че се реферэ ла ачест центру асиметрик.

Прин студия компушило галогенаць дин серия склареолей с'а арэтат, кэ компортаря аномаликэ а дихлорскларанулуй ши а дихлорскларенулуй ын каз де аминаре депинде де конформациуня субституцилор атомулуй C_8 .

Ынлокуиря атомулуй де клор а дихлорскларенулуй прин група хидроксилэ атыт ку ачестат де потасиу, кыт ши ку оксид де аржинт, ш'а дат ун диол де сенс позитив.

А. М. ШУР, Х. Ш. ХАРИТОН, Я. С. ФЕЛЬДМАН

К ВОПРОСУ ОБРАЗОВАНИЯ ГИПСОПОЛИМЕРОВ

I. Получение гипсополимеров непосредственным введением мономера

В связи с развитием строительной индустрии в Молдавии остро стоит вопрос о получении новых строительных материалов, обладающих повышенными физико-механическими показателями.

Исследования А. А. Васильева и А. А. Вайншейдта [1], Н. А. Иванова, А. С. Коршуева [2], а также работы зарубежных авторов показали, что введение в водогипсовую композицию небольших (до 15%) количеств водорастворимых полимеров повышает в значительной мере физико-механические свойства изделий.

Так как республика располагает значительными запасами гипса, а также потенциальным сырьем для получения фурфурового спирта из фурфурола, представляется интересным изучить возможность получения гипсополимеров на основе местного сырья.

Вопрос получения фурфурола в республике будет решен в ближайшее время.

Фуриловый спирт, легко получаемый из фурфурола гидрированием под давлением, хорошо полимеризуется в присутствии кислых катализаторов при комнатной температуре, растворим в воде.

Нами изучалась возможность получения гипсополимера на основе молдавского гипса и фурилового спирта при непосредственном введении мономера и катализатора в композицию, а также начаты исследования по установлению механизма взаимодействия гипса с мономером в композиции.

Для получения гипсополимеров был использован гипс производства Кишиневского гипсового завода следующего химического состава:

	%
CaSO ₄	80,6
CaCO ₃	7,8
Fe ₂ (SO ₄) ₃ · Al ₂ (SO ₄) ₃	1,0
H ₂ O (кристаллизационная)	6,3
Нерастворимый остаток	3,1

Установленное нормальное водогипсовое соотношение для данной партии гипса — 0,62, а срок схватывания — 10—13 минут.

Фуриловый спирт, получаемый нами из фурфурола по реакции Капницаро [3], перегоняли под вакуумом. Для работы применяли фракцию, кипящую в интервале 169—171°C и характеризующуюся следующими константами:

$$n_D^{20} = 1,4860 - 1,4865; \quad D^{20} = 1,1290.$$

При выборе катализатора — солянокислого анилина — была учтена его хорошая растворимость как в воде, так и в фуриловом спирте.

Для изготовления образцов приготавливали водные растворы фурилового спирта и катализатора (совместно) из такого расчета, чтобы они содержали при данном водогипсовом соотношении необходимое количество фурилового спирта. Таким образом были приготовлены гипсовые композиции, содержащие от 1,5 до 10% фурилового спирта от веса сухого гипса. Соотношение фурилового спирта и солянокислого анилина было постоянным для всех композиций и равнялось 10 : 1.

При приготовлении композиций с фуриловым спиртом масса становилась очень пластичной с заметным замедлением срока схватывания. Образцы изготавливали в соответствии с существующей методикой [4] в виде кубиков размером 4×4×4 см (на сжатие), а для испытания на разрыв отливали стандартную восьмерку. Уплотнение образцов производили на ручном вибростолке. Образцы оставляли для воздушно-сухого созревания и испытывали через 3, 7, 14, 28, 56 дней.

На основании данных исследований были построены кривые изменения физико-механических характеристик (рис. 1 и 2).

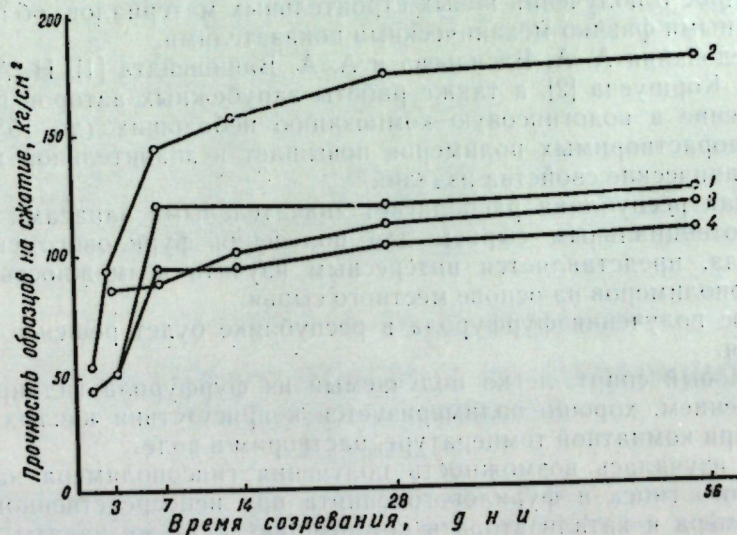


Рис. 1. Кривые прочности на сжатие: 1 — чистый гипс; 2 — гипс с содержанием 1% фурилового спирта и 0,1% катализатора; 3 — гипс с содержанием 5% фурилового спирта и 0,5% катализатора; 4 — гипс с содержанием 10% фурилового спирта и 1% катализатора

Из анализа кривых явствует:

1. Рост прочности на сжатие и на разрыв согласованно наблюдается только при минимальном количестве фурилового спирта и солянокислого анилина.

2. При увеличении содержания фурилового спирта и солянокислого анилина прочностные характеристики ниже, чем у простой водогипсовой композиции.

Для установления причин падения прочности и выяснения характера влияния добавок был поставлен ряд контрольных опытов на следующих композициях: вода — гипс — солянокислый анилин и вода — гипс — фуриловый спирт, причем количество воды и гипса оставляли все время постоянным, а меняли только количество катализатора и мономера.

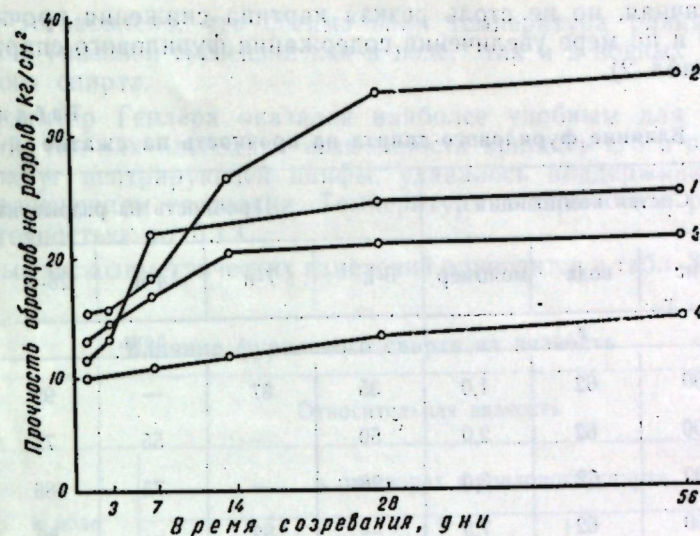


Рис. 2. Кривые прочности на разрыв: 1 — чистый гипс; 2 — гипс с содержанием 1% фурилового спирта и 0,1% катализатора; 3 — гипс с содержанием 5% фурилового спирта и 0,5% катализатора; 4 — гипс с содержанием 10% фурилового спирта и 1% катализатора

Таблица 1

Влияние солянокислого анилина на прочность на сжатие

№ обр.	Состав композиции			Прочность на сжатие на					Объемный вес
	гипс	вода	катализатор	3-й	7-й	14-й	28-й	56-й	
70	100	62	—	110	116	119	121	124	1,2
71	100	62	0,20	94	95	100	112	114	1,2
72	100	62	0,40	75	87	—	89	96	1,1
73	100	62	0,80	47	57	—	—	89	1,1
74	100	62	1,50	27	—	42	70	82	1,0
75	100	62	2,00	12	13	—	65	67	1,0
76	100	62	4,00	10	—	—	—	17	0,9

Из табл. 1 видно, что увеличение содержания катализатора резко снижает прочность и объемный вес. Снижение объемного веса происходит за счет большого порообразования, что объясняется взаимодействием между кислым катализатором и карбонатами гипса, сопровождающимся выделением углекислого газа. Так как отверждение изделия происходит довольно быстро, весь образующийся углекислый газ не успевает выделиться и остается в массе изделия в виде пор различных размеров. Наличие пор резко снижает прочность.

Аналогичная, но не столь резкая картина снижения прочности наблюдается и по мере увеличения содержания фурилового спирта в композиции (табл. 2).

Таблица 2
Влияние фурилового спирта на прочность на сжатие

№ обр.	Состав композиции			Прочность на разрыв на				
	гипс	вода	мономер	день				
				3-й	7-й	14-й	28-й	56-й
82	100	62	1,0	35	87	—	92	125
81	100	62	2,0	50	—	55	75	112
78	100	62	3,0	28	—	75	86	88
77	100	62	7,5	—	82	—	80	87
79	100	62	10,0	25	37	66	75	82
70	100	62	—	110	116	119	121	124

В связи с тем, что в системе вода — гипс — фуриловый спирт последний ведет себя как обычная замедляющая добавка, о чем можно судить по пластичности и замедлению срока схватывания, возникло предположение, что фуриловый спирт поверхностно взаимодействует с частицей полуводного гипса по механизму взаимодействия поверхностноактивных веществ. Если предположение оказалось бы верным, то наличие фурилового спирта должно сказываться на процесс гидратации полуводного гипса.

Согласно теории Байкова, полуводный гипс в процессе гидратации и схватывания проходит промежуточную стадию коллоидного состояния, при этом переход вещества в твердое кристаллическое состояние из очень сильно пересыщенных растворов происходит в первый момент в форме геля с последующим переходом в кристаллическое состояние. Таким образом, процесс гидратации полуводного гипса протекает в две фазы. Вторая фаза — кристаллообразование является определяющей для прочности, так как прочность гипсового изделия тем больше, чем больше величина кристаллов.

Для проверки нашего предположения, т. е. для выяснения степени влияния фурилового спирта на процесс гидратации, были использованы две методики, в достаточной мере отражающие механизм и кинетику указанных процессов.

При выборе первой методики мы исходили из того, что еще Нейгебайер [5] и Вольский [6], изучая изменение вязкости 2—5%-ной суспензии гипса в воде, пришли к заключению, что вискозиметрические измерения в процессе гидратации в достаточной мере отображают кинетику процесса гидратации и кристаллообразования.

Этот метод, несмотря на свою относительность, дает возможность проследить характер кинетики гидратации полуводного гипса.

В связи с тем, что скорость гидратации в сильной мере зависит от температуры, важно было установить то оптимальное значение температуры, при которой скорость гидратации была бы такой, чтобы в процессе измерения вязкости во времени можно было бы уловить разницу между последовательными измерениями.

Было установлено, что оптимальная температура равнялась 15°C при 4%-ной гипсовой суспензии как в воде, так и в водных растворах фурилового спирта.

Вискозиметр Геплера оказался наиболее удобным для указанных измерений, так как благодаря возможности вращать его в одной плоскости вокруг центрирующей цапфы, удавалось поддерживать суспензию во взвешенном состоянии. Температура в термостате регулировалась с точностью до 0,1°C.

Данные вискозиметрических измерений приводятся в табл. 3.

Таблица 3
Влияние фурилового спирта на вязкость

Время мин	Относительная вязкость					
	в воде	в растворах фурилового спирта				
		2 %-ном	4 %-ном	6 %-ном	8 %-ном	10 %-ном
5	1,495	1,520	1,590	1,540	1,575	1,560
10	1,550	1,615	1,595	1,545	1,585	1,570
15	1,610	1,780	1,635	1,640	1,610	1,615
20	1,735	2,050	1,635	1,670	1,660	1,645
25	1,890	2,210	1,805	1,770	1,720	1,695
30	1,830	2,400	1,930	1,875	1,820	1,800
35	1,820	2,285	1,900	1,895	1,895	1,890
40	1,820	2,125	1,895	1,900	1,900	1,900
45	1,820	2,085	1,870	1,900	1,900	1,900
50	1,810	2,050	—	1,900	1,900	1,900
55	1,810	2,020	1,825	1,900	1,900	1,900
60	1,795	—	—	1,900	1,900	1,900
65	1,790	—	1,795	1,900	1,900	1,900
70	1,775	—	—	1,875	1,900	1,900
75	—	—	1,795	1,860	1,900	1,900
80	—	—	—	1,855	—	—
85	—	—	—	1,855	1,860	1,870
90	—	—	—	—	—	—

Как видно из табл. 3, величина относительной вязкости проходит через максимум при 2%-ном растворе фурилового спирта, после чего уменьшается при более высоких концентрациях, достигая минимального значения при 4%-ном растворе и не изменяется с увеличением концентрации.

Такое положение может служить доказательством того, что при определенном содержании фурилового спирта происходит уменьшение степени гидратации и роста кристаллов как во времени, так и по величине.

Имеющиеся в таблице участки неизменяющейся вязкости (взяты в рамку) в 4, 6, 8 и 10%-ном растворах фурилового спирта являются доказательством замедляющего действия добавки на скорость гидратации, а их протяженность во времени служит количественной мерой процесса замедления.

Вторая методика, которой мы воспользовались для проверки своего предположения, основывалась на экзотермичности процесса гидратации. В случае справедливости нашего предположения, значение теплоты гидратации должно падать, так как уменьшается количество связываемой воды, и должно сдвигаться во времени, так как происходит замедление процесса гидратации.

Таким образом, значение теплоты гидратации служит мерой количества связываемой воды, а это, в свою очередь, влияет на величину кристаллов, а следовательно, и на прочность гипсовых изделий. Для этой цели была использована методика, применяемая для определения теплоты гидратации П. П. Будниковым [7].

Теплоту гидратации определяли для водогипсового соотношения, равного 0,62, с добавкой фурилового спирта (1, 2, 5, 10%) от взятой навески гипса. Об изменении теплоты гидратации судили по изменению температуры гидратации, измеряемой через каждую минуту термометром с ценой деления 0,1°C.

Данные по определению температуры гидратации приведены на рис. 3. Как видно из рисунка, температура гидратации уменьшается с увеличением содержания фурилового спирта, а время достижения температурного максимума сдвигается.

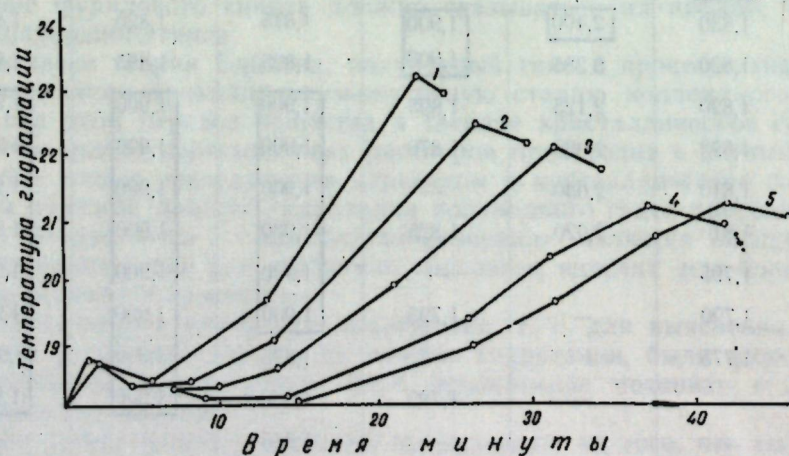


Рис. 3. Кривые температур гидратации: 1 — чистый гипс; 2 — гипс с содержанием 1% фурилового спирта; 3 — гипс с содержанием 2% фурилового спирта; 4 — гипс с содержанием 5% фурилового спирта; 5 — гипс с содержанием 10% фурилового спирта

Минимальное значение температуры гидратации достигается при 5% фурилового спирта, после чего дальнейшее увеличение содержания фурилового спирта уже не влияет на температуру гидратации.

Эти результаты согласуются с результатами вискозиметрических измерений. Протяженность участков постоянной температуры на графике, как и у вискозиметрических измерений, служит мерой замедляю-

щего действия фурилового спирта, а падение значения температуры гидратации доказывает снижение количества связываемой воды, и, как результат, образование более мелких кристаллов.

Таким образом, высказанное предположение о том, что фуриловый спирт является поверхностноактивным веществом в указанных композициях, наглядно нашло свое подтверждение в поставленных экспериментах. Незначительное снижение прочностных характеристик в композициях вода — гипс — фуриловый спирт этим и может быть объяснено.

Основным же фактором, снижающим прочность, надо считать взаимодействие кислого катализатора с карбонатами гипса, которое приводит к обильному порообразованию.

На основании вышесказанного была поставлена другая серия опытов, в которой было исключено влияние кислого катализатора. Для этой цели композицию приготавливали из гипса и водной эмульсии готовой смолы на основе фурилового спирта. Смолу предварительно подвергали нейтрализации.

Такой способ исключил вредное влияние катализатора и дал возможность использовать уже готовую смолу, что значительно сократило период созревания образцов.

Предварительные опыты показали удовлетворительный результат. Получены образцы, обладающие прочностью в 200% (по сравнению с простой водогипсовой композицией).

Таким образом, поставленное исследование наглядно доказало, что молдавские гипсы, содержащие повышенное количество карбонатов (до 7%), при введении большого количества кислого катализатора не могут полностью удовлетворить требованиям по прочностным характеристикам для получения гипсополимеров непосредственно введением в композицию мономера и катализатора.

Однако, как показали предварительные опыты, это не исключает возможность их применения при получении гипсополимеров в композициях с готовой смолой в виде водной эмульсии.

ВЫВОДЫ

1. Увеличение прочности гипсополимеров на 50% (по сравнению с изделиями на композиции вода — гипс) достигается при оптимальном соотношении компонентов: гипс — 100 г, вода — 62 г, фуриловый спирт 1 г, солянокислый анилин — 0,1 г.

2. Фуриловый спирт является хорошим пластификатором и замедлителем схватывания водогипсовой композиции, позволяющий значительно снизить водогипсовое соотношение.

3. Методы определения теплоты гидратации и вискозиметрические измерения могут дать некоторые сведения о механизме взаимодействия гипса и полимеров в процессе гидратации и кристаллообразования.

4. Увеличение количества кислого катализатора для молдавских гипсов приводит к резкому снижению прочности за счет обильного порообразования.

5. Фуриловый спирт взаимодействует с частицами полуводного гипса по схеме взаимодействия поверхностноактивных веществ, замедляя скорость и величину гидратации.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Васильев, А. А. Вайнштейн, Ж. прикл. химии, 12, 2810 (1959).
2. Н. А. Иванов, А. С. Коршуев, Пластич. массы, 2, 6 (1959).
3. Синтезы органических препаратов, Сборник I, Изд-во иностр. лит., 1949, стр. 351.
4. ГОСТ — 125—57.
5. Neigebayer, Kolloid Zeitschr., 21, 40 (1922).
6. Wolschki, Kolloid Zeitschr., 27, 78 (1920).
7. П. П. Будников, К исследованию гипса, Л., Изд-во АН СССР, 1930, стр. 104.

А. М. ШУР, Х. Ш. ХАРИТОН, Я. С. ФЕЛЬДМАН

КУ ПРИВИРЕ ЛА ФОРМАРЯ ЖИПСОПОЛИМЕРИЛОР КОНКЛУЗИИ

Резумат

1. Спория проприетэцилор физико-меканиче але жипсо-полимерилор ку 50% (фаце де продуцеле екзекутате ын апэ—жипс) се обцине. респектынду-се рапортул оптим ал компонентилор: жипс — 100 г, апэ — 62 г, алкоол фурилик — 1 г, клорурэ де анилинэ — 0,1 г.
2. Алкоолул фурилик есте ун бун пластификатор ши инхибитор де призе ал аместекулуй де апэ — жипс, каре пермите о редучере импортантэ а рапортулуй апэ — жипс.
3. Методеле де детерминаре а кэлдурий де хидратаре, прекум ши мэсурэториле вискозиметриче пот офери унеле дате ку привире ла меканизмул интеракциуний динтре жипс ши полимерь ын прочесул хидратэрий ши кристализэрий.
4. Мэриря кантитэций катализаторулуй ачид пентру жипсуриле молдовенешть ар дуче ла скэдеря бруске а резистенцей дин причина вапоризэрий абунденте.
5. Алкоолул фурилик акционязэ ку партикулеле жипсулуй семихидратат конформ скемей де интеракциуне а субстанцилор тенсо-активе. микшоринд дурата ши валора хидратэрий.

ХРОНИКА

Совещание по химии комплексных соединений кобальта и никеля

10—13 октября 1960 г. в Кишиневе проходило Всесоюзное совещание по химии комплексных соединений кобальта и никеля, созданное Институтом общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР и Институтом химии Молдавского филиала АН СССР. В работе совещания приняли участие 215 химиков, представителей различных научно-исследовательских учреждений и вузов 20 городов страны. На совещании было заслушано и обсуждено 43 доклада.

Работа совещания проходила на 3 пленарных и 6 секционных заседаниях. Со вступительным словом выступил академик И. И. Черняев, отметивший несомненную пользу узких специализированных совещаний. Он подчеркнул также значение химии комплексных соединений кобальта, в результате изучения которых была создана и развита координационная теория.

Значительная часть докладов была посвящена вопросам механизма реакций во внутренней координационной сфере комплексных соединений трехвалентного кобальта, проявления трансвлияния в соединениях кобальта и никеля и синтеза на основе этой закономерности новых соединений.

С докладом «Некоторые особенности проявления трансвлияния и кинетики реакций замещения в комплексных соединениях кобальта (III)» выступили К. Б. Яценковский и В. Н. Васильева (г. Иваново). Они высказали предположение, что в комплексных соединениях кобальта(III) группы, обладающие сильным трансвлиянием, вызывают значительную деформацию d_{xz} , d_{yz} и d_{xy} -облаков и, таким образом, ослабляют связь между центральным атомом и противоположным аддендом. В связи с исследованием кинетики аквации $[\text{Coen}_2\text{Cl}_2]^+$ в воде и водноспиртовых растворителях сделано предположение об изменении механизма реакции замещения при замене растворителя.

А. В. Бабаева и И. Б. Барановский (Москва) в докладе «О трансвлиянии в комплексных соединениях трехвалентного кобальта» привели данные, уточняющие ряд трансвлияния в комплексных соединениях кобальта (III).

В докладе А. В. Аблова (Кишинев) «Комплексные соединения трехвалентного кобальта с диметилглиоксимом» были приведены доказательства в пользу того, что два диоксимидных остатка в диоксимидах кобальта лежат в одной плоскости. Реакции диацидодиоксиминов позволили расположить кислотные остатки по убывающей транс-активности. Высказано предположение, что необычное положение SCN-группы в этом ряду обусловлено тем, что в диоксимидах кобальта эта группа связана с кобальтом через серу.

В. А. Головня и Л. А. Кох (Москва) в докладе «Карбонатные комплексные соединения трехвалентного кобальта гексацидотипа» привели данные, подтверждающие большое трансвлияние нитрогруппы.

А. В. Бабаева и Чжан Шоу-ган (Москва) доложили о реакциях замещения в комплексных соединениях двухвалентного никеля, которые управляются в основном растворимостью.

В докладе «Исследование взаимного влияния координированных групп в некоторых комплексных соединениях трехвалентного кобальта кинетическим методом» В. Д. Панасюк изложил результаты исследований влияния геометрической изомерии, а также природы нейтрального адденда на подвижность комплексносвязанного хлора в комплексных солях.

Н. М. Самусь (Кишинев) сообщила о синтезе некоторых соединений, относящихся к ряду цис-ацидобисдиметилглиоксиматоаквокобальта. По цвету и форме они отличаются от соединений транс-ряда.

В. А. Головня, Л. А. Кох и С. К. Сокол (Москва) доложили о продуктах взаимодействия кобальтитриоксалат-иона с этилендиамином, карбонатом калия, карбонатом аммония. Авторами получено и охарактеризовано несколько новых соединений.

Г. П. Сырцова (Кишинев) доложила о синтезах диоксиминов трехвалентного кобальта, содержащих сульфито- и цианогруппы во внутренней сфере.

Д. М. Паладе (Кишинев) привел результаты исследования кислотно-основных свойств солей диаквадифенантролинкобальта. Спектрофотометрически установлено, что эти соли не изомеризуются в водных растворах.

Э. В. Попа (Кишинев) сообщила о результатах сравнительного изучения неэлектролитов типа $[\text{CoA}_3(\text{NO}_2)_3]$. Ею установлено, что неэлектролиты $[\text{CoenNH}_3(\text{NO}_2)_3]$ и $[\text{Codien}(\text{NO}_2)_3]$ (en—этилендиамин, dien—диэтилентриамин) имеют такую же пространственную конфигурацию, как и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$.

Н. И. Лобанов (Кишинев) привел большой экспериментальный материал по синтезу броматов, йодатов и периодатов кобальтаминами и платоаминов.

А. Н. Сергеева и К. Н. Михалевич (Львов) доложили о синтезах большого числа сернистых производных цианидов кобальта и никеля. Ими выяснено, что введение серы повышает устойчивость комплексов смешанного состава.

Л. А. Алексеенко (Томск) доложила о термическом разложении аммиаков галогенидов трехвалентного кобальта.

И. Л. Кухтевич (Днепропетровск) доложил о феофитинате кобальта (II) и его свойствах.

В докладе В. И. Наумовой и А. А. Зиновьева (Москва) изложены результаты термографического исследования кристаллогидратов и аммиаков перхлоратов элементов подгруппы железа.

Г. А. Крестов и К. Б. Яцимирский (Иваново) сообщили результаты экспериментального определения теплоемкости некоторых комплексных соединений кобальта (III) в интервале 65—300°K, на основе которых ими вычислена энтропия этих соединений. Рассчитаны константы нестойкости некоторых комплексных ионов кобальта (III).

Большая часть докладов была посвящена вопросам изучения процессов комплексобразования в растворах и определению устойчивости образующихся комплексов.

А. К. Бабко и Л. Л. Шевченко (Киев) сообщили результаты исследования состояния равновесия в системе галогенид (роданид) кобальта (II) — вода в одиннадцати органических растворителях методом физико-химического анализа, а также методом электропроводности. Для характеристики состояния равновесия предложена величина $[\text{H}_2\text{O}]_{1/2}$ — концентрация воды, при которой оптическая плотность первоначально безводного раствора уменьшилась вдвое.

А. Я. Сычев и П. К. Мигаль (Кишинев) доложили об исследовании потенциометрическим методом комплексных соединений некоторых металлов с аминокислотами.

Доклад Е. Г. Чикризовой и Ю. С. Ляликова (Кишинев) был посвящен полярографическому исследованию комплексов триоксиглутаровой кислоты с кобальтом.

Значительный интерес вызвал доклад Л. М. Гриндина, П. И. Бобикова и Г. М. Патюкова (Норильск) о методе разделения кобальта и никеля путем обменной экстракции. Он основан на реакциях между металлами, находящимися в разных фазах: в органической — в виде солей жирных кислот (мыл), растворенных в жирной кислоте, и в водной — в виде солей минеральных кислот.

С. А. Шукарев и О. А. Лобанева (Ленинград) доложили об определении форм и констант устойчивости комплексных галогенидов никеля и палладия в растворах.

С. П. Андреев и В. Г. Халдин (Ленинград) в результате исследования электронных спектров поглощения кристаллических комплексов кобальта (II) в естественном и поляризованном излучении пришли к заключению, что ближайшее окружение иона кобальта в водных растворах молекулами воды октаэдрическое. При введении соляной кислоты образуются тетраэдрические ионы CoCl_4^{2-} .

И. В. Таанаев и Б. Ф. Джурицкий (Москва) доложили о применении спектрофотометрии для изучения комплексных галогенидов кобальта в нитратном расплаве.

М. П. Филиппов (Кишинев), изучив спектрофотометрически кислотно-основные свойства диоксиминов трехвалентного кобальта, нашел, что порядок силы комплексных кислот (или соответствующих оснований) и внутрисферных аминов не совпадают.

А. М. Голуб и В. В. Скопенко (Киев) исследовали образование селеноцианатных катионных и анионных комплексов никеля и кобальта в смешанных и чистых неводных растворителях методом электропроводности и спектрофотометрическим методом. Ими синтезированы также впервые некоторые молекулярные селеноцианаты кобальта и никеля.

В докладе И. М. Рейбеля (Кишинев) приведены результаты исследования каталитических свойств некоторых двуядерных пероксиаммиаков кобальта.

А. А. Гринберг и Х. Х. Хакимов доложили о соединениях кобальта с витаминами, из которых некоторые нашли практическое применение в лечебной практике.

А. М. Жарновский и В. А. Гризо (Одесса) сообщили результаты микрокристаллоскопического и спектрофотометрического исследования двойных солей галогенидов кобальта и никеля с солями аминов.

И. С. Мустафин и Н. С. Фрумина (Саратов) считают, что никель в красном растворимом комплексе с диметилглиоксимом четырехвалентен.

Несколько докладов было посвящено применению комплексных соединений в аналитической химии.

В. М. Пешкова и В. М. Бочкова (Москва) доложили о разработанных ими методах определения ультрамалых количеств никеля (10⁻⁶—10⁻⁷%) в полупроводниковых материалах с помощью α -бензилдиоксима и α -фурилдioxима.

А. И. Кокорин (Кишинев) предложил быстрый метод фотоколориметрического полумикроопределения кобальта с помощью кремнемолибденово-вольфрамовой кислоты.

Одно из пленарных заседаний было посвящено кристаллохимии комплексных соединений.

М. А. Порай-Кошиц (Москва) в докладе «Кристаллохимия комплексных соединений двухвалентных кобальта и никеля» обобщил результаты рентгеноструктурных исследований, проводившихся в последние годы в лабораториях кристаллохимии ИОНХ АН СССР и химического факультета МГУ, которые позволили выявить некоторые характерные особенности в стереохимии комплексных соединений кобальта (II) и никеля (II) и установить черты сходства и различия в строении аналогичных по составу соединений в горизонтальном ряду Fe, Co, Ni, Cu и вертикальном — Ni, Pd, Pt.

Т. И. Малиновский и В. И. Дедю (Кишинев) сообщили предварительные результаты рентгеноструктурного исследования $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NH}_3)\text{Cl}]$, которые подтверждают предположение, высказанное А. В. Абловым в 1954 г., о том, что в диоксиминах трехвалентного кобальта два остатка диметилглиоксима находятся в одной плоскости.

В докладе П. М. Зоркого, Г. Н. Тищенко и М. А. Порай-Кошица (Москва) были изложены результаты рентгенографического и электронографического изучения строения внутрикомплексных соединений никеля. На основании полученных данных ими проведено сравнение строения четырехкоординационных внутрикомплексных соединений никеля и меди.

В докладе Ц. Б. Конуновой (Кишинев) приведены результаты термохимического изучения анилатов галогенидов кобальта. Рассчитаны теплоты, выделяющиеся при присоединении двух молей газообразных анилина и его замещенных в бензольном ядре в расширенную решетку галогенидов кобальта. Полученные данные подтверждают ковалентный характер связи Co—N в этих соединениях.

Е. В. Строганов и С. Н. Андреев сообщили результаты рентгеноструктурного исследования гексагидратов галогенидов кобальта и хлорида никеля. Найдено, что ближайшее окружение иона в $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ состоит из четырех частиц воды и двух анионов Cl^- , вблизи каждого из которых располагается еще по одной молекуле воды, конкурирующей за место в октаэдрическом окружении Me^{2+} с анионом Cl^- .

Заключительное пленарное заседание было посвящено применению теории кристаллического поля к комплексным соединениям.

Я. К. Сыркин и В. И. Белова (Москва) сообщили результаты обширного исследования магнитных свойств различных комплексных соединений кобальта и никеля. В частности, найдено, что гексаантрокобальтинаты обладают небольшим парамагнетизмом.

А. В. Аблов (Кишинев) в докладе «О строении диаминов галогенидов кобальта, цинка и кадмия» изложил результаты рентгеноструктурного и термохимического исследований, позволяющие считать связь металл — азот в этих соединениях ковалентной.

В докладе М. Е. Дяткиной и Е. М. Шусторовича (Москва) были приведены результаты расчета энергетических состояний и распределения электронной плотности в ряде соединений типа ферроцена и дибензолхрома, проведенного методом самосогласованных молекулярных орбит.

В докладе И. Б. Берсукера (Кишинев) было доложено о результатах исследования (в приближении теории кристаллического поля) отклонений пространственного расположения лигандов от положений максимальной симметрии в зависимости от электронной структуры центрального иона в комплексах переходных металлов (внутренняя асимметрия) и о роли температуры при определении асимметричных конфигураций.

Доклады вызвали оживленный обмен мнениями. Всего по докладом было 75 выступлений.

А. В. Аблов, Ц. Б. Конунова

СОДЕРЖАНИЕ №№ 1—12 за 1960 г.

СОДЕРЖАНИЕ

А. В. Аблов, Д. Г. Батыр, Новый метод определения сахаров	3
Ю. С. Ляликов, К вопросу расчета констант нестойкости комплексов	13
Ю. С. Ляликов, В. А. Хоменко, Потенциметрическое титрование некоторых органических соединений бромат-бромидом	21
В. И. Бодю, Ю. С. Ляликов, Амперометрическое титрование альдегидов на платиновых электродах	27
Б. В. Липис, Ю. С. Ляликов, Л. Г. Мадан, Колориметрическое определение альдегидов в коньячных спиртах	37
Ш. Е. Вассерштейн, Б. В. Липис, Ю. С. Ляликов, Турбидиметрическое определение альдегидов в винах	45
Л. Т. Бирюков, К определению двуокиси титана	51
Е. Г. Чикризова, Электроанализ некоторых металлов на ртутном катоде	53
Н. Н. Сафронкова, Исследование виннокислых соединений четырехвалентного титана физико-химическими методами. (Потенциметрия и полярография)	59
Б. В. Липис, В. С. Саянов, Молдавские бенголиты как естественные осветлители вина	69
Д. П. Попа, Г. В. Лазурьевский, О некоторых вопросах стереохимии в ряду склареола	77
А. М. Шур, Х. Ш. Харитон, Я. С. Фельдман, К вопросу образования гипсополимеров. I. Получение гипсополимеров непосредственным введением мономера	85

ХРОНИКА

Совещание по химии комплексных соединений кобальта и никеля	95
---	----

Ботаника

	№	Стр.
П. В. Леонтьев, Старые парки Молдавии и их значение для современного паркостроения.	1 (67)	3
Б. Г. Холоденко, Из опыта акклиматизации эвкоммии ильмовидной в МССР	1 (67)	31
Т. С. Гейдеман, О распространении некоторых редких видов лесных растений на территории Молдавских кодр.	1 (67)	57
З. В. Янушевич, О некоторых отклонениях в развитии початка кукурузы в зависимости от условий выращивания.	1 (67)	67
Т. А. Школьников, Отзывчивость сортов овощного гороха на предпосевную обработку семян пониженными температурами.	1 (67)	83

Биохимия и физиология растений

В. В. Арасимович, Л. А. Васильева, Превращения углеводов в яблоках при хранении. Сообщение 2.	2 (68)	3
С. М. Иванюк, Л. А. Каракаш и Е. И. Костик, О характере недостаточности минерального питания, способствующей усыханию сливовых деревьев в насаждениях массива 7 совхоза им. М. В. Фрунзе.	2 (68)	17
Х. Б. Шифрина, Влияние условий водоснабжения на углеводный обмен в растении томата.	2 (68)	25
А. В. Мельник, Окислительные процессы и их роль в превращениях пектинов в кормовом арбузе.	2 (68)	45
Н. Н. Будурян, Реакция среднеазиатских зимних дынь <i>Melo zard</i> на предпосевную обработку семян метиленовой синью.	2 (68)	57
С. Я. Раик, Пектиновые вещества бахчевых. Сообщение 10. Применение полярографии для определения пектинов.	2 (68)	73
В. И. Заварзин, О роли основных элементов минерального питания в обмене веществ у персиков в связи с их функциональным заболеванием.	2 (68)	81
Е. М. Бондарь, О причинах сортовых различий в морозостойкости виноградной лозы.	7 (73)	79

Зоология

Р. П. Шумило, Паразитофауна скворца (<i>Sturnus vulgaris</i> L.) Молдавии и его роль в распространении инвазий среди домашних птиц.	7 (73)	3
Р. П. Шумило и Н. С. Доника, Сезонная динамика паразитофауны скворца (<i>Sturnus vulgaris</i> L.) Молдавии.	6 (72)	25
О. Ф. Андрейко, К вопросу о паразитофауне грызунов Молдавии. Сообщение 2. Нематоды некоторых мышевидных.	7 (73)	33
О. Ф. Андрейко, Паразитические черви лепорид Молдавии.	7 (73)	47
Б. В. Верещагин, С. Г. Плугарь, О влиянии на энтомофауну сплошной химической обработки лесов Молдавии.	7 (73)	55
Н. Ф. Кубрак, Эмбриональное развитие чуждого сига в разных условиях инкубации.	7 (73)	71

Почвоведение

Н. А. Крупеников, Черноземы придунайской части Молдавии и Украины.	6 (72)	3
Н. А. Крупеников, Н. И. Шилихина, Урожайность сельскохозяйственных культур на различных подтипах черноземов.	7 (73)	25
М. Н. Заславский, О влиянии крутизны и длины склонов на развитие эрозийных процессов.	6 (72)	31

В. С. Федотов. Комплекс противозрозионных мероприятий при освоении склонов под сады и виноградники.	6(72)	41
И. Л. Шестаков. Некоторые данные о физических свойствах бурых лесных почв центральной части МССР.	6(72)	53
И. С. Захаров. Влияние целлюлозоразрушающих бактерий на использование кукурузой азота и фосфора в условиях вегетационного опыта.	6(72)	65
В. В. Котелев, Е. А. Мехтиева. Количественное определение фосфатазы методом хроматографии на бумаге.	6(72)	71
В. И. Сабельникова. Зависимость развития азотобактера от наличия CaCO_3 в почвах Молдавии.	6(72)	75
Н. В. Дмитриева, З. Г. Мележников. Изготовление портативных почвенных монолитов.	6(72)	81
И. С. Константинов. Вопросы борьбы с эрозией почв в Румынской Народной Республике.	6(72)	85
А. Ф. Урсу, Н. В. Могоряну, Д. М. Балтянский, З. А. Синкевич. Изучение почв Румынии.	6(72)	89

Геология и полезные ископаемые

В. М. Бобринский, П. К. Иванчук. О возрасте толщ песчаников, подстилающей юрские отложения (Предобруджский прогиб).	5(71)	3
С. Т. Вязуздаев. Геоморфологическое районирование Среднего и Нижнего Днестровско-Прутского междуречья.	5(71)	13
В. И. Уткин. Теплоизоляционные ячеистые бетоны на известково-трепельном вяжущем.	5(71)	23
Ю. Ш. Слепой. Повышение эффективности гидромониторной вскрыши месторождений строительного камня.	5(71)	33
В. С. Макареску. О техническом строении юга-запада Бессарабии.	5(71)	47
В. А. Собецкий. Некоторые представители семейства <i>Limidae</i> из верхнемеловых отложений Среднего Приднестровья.	5(71)	57
Л. Б. Рифман. Известково-глинистые автоклавные материалы на базе местного сырья.	5(71)	67

Энергетика

И. Б. Крепис, О. И. Димитров. Ископаемые теплоэнергетические ресурсы МССР и прилегающей части Одесской области УССР.	11(77)	3
Г. Ф. Рубан. О подземном контуре подпорных гидротехнических сооружений.	11(77)	13
С. С. Заводнов, Н. П. Скурту. Гидрологическая характеристика пойменных земель реки Прут и их хозяйственное использование.	11(77)	33
Н. А. Кравченко, В. П. Топор. Приближенный расчет пойменной трансформации дождевых паводков на реке Прут.	11(77)	47
М. К. Болога. Тепловые режимы элементов парового котла солнечной теплосиловой станции.	11(77)	55
Ю. А. Щеглов, Л. В. Борзунов. Использование ветроэлектростанов в качестве теплового резерва для геотеплиц и парников.	11(77)	69

Химия

А. В. Аблов, Д. Г. Батыр. Новый метод определения сахаров.	12(78)	3
Ю. С. Ляликов. К вопросу расчета констант нестойкости комплексов.	12(78)	13
Ю. С. Ляликов, В. А. Хоменко. Потенциометрическое титрование некоторых органических соединений бромат-бромидом.	12(78)	21
В. И. Бодю, Ю. С. Ляликов. Амперометрическое титрование альдегидов на платиновых электродах.	12(78)	27
Б. В. Липис, Ю. С. Ляликов, Л. Г. Мадан. Колориметрическое определение альдегидов в коньячных спиртах.	12(78)	37
Ш. Е. Вассерштейн, Б. В. Липис, Ю. С. Ляликов. Турбидиметрическое определение альдегидов в винах.	12(78)	45
Л. Т. Бирюков. К определению двуокиси титана.	12(78)	51
Е. Г. Чикризова. Электроанализ некоторых металлов на ртутном катоде.	12(78)	53

Н. Н. Сафронкова. Исследование виннокислых соединений четырехвалентного титана физико-химическими методами.	12(78)	59
Б. В. Липис, В. С. Саянов. Молдавские бентониты как естественные осветлители вина.	12(78)	69
Д. П. Попа, Г. В. Лазурьевский. О некоторых вопросах стереохимии в ряду склареола.	12(78)	77
А. М. Шур, Х. Ш. Харитон, Я. С. Фельдман. К вопросу образования гипсополимеров. I. Получение гипсополимеров непосредственным введением мономера.	12(78)	85
Советание по химии комплексных соединений кобальта и никеля. (Хроника).	12(78)	93

Физика

Г. А. Киоссе, Т. И. Малиновский, С. И. Радауцан. Рентгеноструктурное исследование сплавов системы In-Sb-Te .	3(69)	3
Т. И. Малиновский, В. И. Дедю. Рентгенографическое исследование хлоробисдиметилглиоксиматоаминкобальта.	3(69)	11
Т. И. Малиновский, А. Ю. Кон. Кристаллическая структура дихлоридипаратолуидини цинка.	3(69)	15
Н. А. Горюнова. Некоторые вопросы образования полупроводниковых химических соединений с тетраэдрическим расположением атомов в структуре.	3(69)	21
Н. А. Горюнова, В. И. Соколова. О сложных фосфидах.	3(69)	31
С. И. Радауцан, И. П. Молодяк. Гомогенизация сплавов разреза $\text{InSb-In}_2\text{Te}_3$ тройной системы индий — сурьма — теллур.	3(69)	37
С. И. Радауцан. Исследование некоторых электрических свойств соединений In_2Se_3 и In_2Te_3 .	3(69)	49
А. Е. Маринчук, Ю. Е. Перлин. К теории примесной термолюминесценции в кристаллах.	3(69)	57
А. Е. Маринчук, Ю. Е. Перлин. Спектральное распределение примесной термолюминесценции.	3(69)	71
В. А. Коварский. Адиабатический учет слабых фононно-электронных взаимодействий в теории тепловых переходов.	3(69)	79
В. А. Коварский. Влияние неупругого рассеяния электронов на F-центрах на величину квантового выхода внешнего фотоэффекта из окрашенных кристаллов.	3(69)	87
М. Е. Палистрант. К вопросу об инфракрасной люминесценции R_1 -центра.	3(69)	91
Н. А. Горюнова, В. И. Соколова. Твердые растворы в системе InP-GaP .	3(69)	97
Н. А. Горюнова, Г. К. Аверкиева, Ю. В. Алексеев. Четверные гомогенные фазы со структурой цинковой обманки на основе Cu_2GeSe_3 .	3(69)	99
Т. И. Малиновский, К. Ф. Беляева. К строению зеленых двуядерных аминов кобальта, содержащих O_2 -группу.	3(69)	101
Т. И. Малиновский, А. Ю. Кон. Элементарная ячейка и пространственная группа $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2 \text{Cl}_2] \text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.	3(69)	103
С. И. Радауцан, О. П. Дерид. О селено-теллуридах индия.	3(69)	105
С. И. Радауцан, Н. А. Мадан, И. П. Молодяк, Р. А. Иванова. Образование твердых растворов в системе $\text{InP-In}_2\text{Se}_3$.	3(69)	107

Математика

В. А. Андрунакиевич. Радикалы слабо ассоциативных колец. I.	10(76)	3
В. Д. Белоусов. Транзитивные в целом системы квазигрупп.	10(76)	22
Е. А. Павлова. О структуре густот множеств натуральных чисел.	10(76)	31
И. Ц. Гохберг. Некоторые вопросы теории многомерных сингулярных интегральных уравнений.	10(76)	39
И. Ц. Гохберг, А. С. Маркус, И. А. Фельдман. О нормально разрешимых операторах и связанных с ними идеалах.	10(76)	51
А. С. Маркус, И. А. Фельдман. Об ограниченных операторах в локально выпуклых пространствах.	10(76)	71
В. Г. Болтянский. Задача об освещении границы выпуклого тела.	10(76)	79
И. Ц. Гохберг, А. С. Маркус. Одна задача о покрытии выпуклых фигур подобными.	10(76)	87
И. Ц. Гохберг, А. С. Маркус. Несколько замечаний о топологически эквивалентных нормах.	10(76)	91

Экономика

<i>И. В. Шишов.</i> О рентабельности производства сельскохозяйственных продуктов в колхозах Молдавской ССР.	8(74)	3
<i>И. В. Шишов.</i> Вопросы производительности труда и использования рабочей силы в колхозах Молдавской ССР.	8(74)	15
<i>Н. Т. Головченко и Н. П. Цветаев.</i> К вопросу организации денежной оплаты труда в колхозах.	8(74)	27
<i>Ф. П. Хрипливый.</i> Пути повышения производительности труда в свекловичном производстве.	8(74)	39
<i>И. А. Грумовский.</i> Вопросы производительности труда в виноградарстве колхозов МССР.	8(74)	51
<i>М. М. Урсул.</i> Некоторые вопросы специализации сельского хозяйства МССР в связи с развитием и размещением консервной промышленности.	8(74)	59

Археология

<i>Н. А. Кетрату, Э. А. Рикман.</i> Новые данные о памятниках первых веков нашей эры на территории Молдавии (дополнение к археологической карте Днестровско-Прутского междуречья).	4(70)	3
<i>И. Г. Хынку.</i> Гончарное производство славян Молдавии VI—начала IX веков.	4(70)	23
<i>Л. Л. Полевой.</i> Гончарные печи на поселении XIV века у с. Костешты.	4(70)	35
<i>Г. Ф. Чеботаренко, П. П. Бырня.</i> Археологические раскопки у с. Бравичены в 1956 году.	4(70)	45
<i>Л. Л. Полевой, И. А. Рафалович.</i> О городской керамике Днестровско-Прутского междуречья.	4(70)	55
<i>П. П. Бырня, Г. Ф. Чеботаренко.</i> Из исследований Поянского селища.	4(70)	65
<i>Г. Д. Смирнов.</i> Из истории Старого Орхья.	4(70)	77

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
57	6-я сверху	10 ⁶	10 ⁻⁶
88	Табл. 2, 3-я графа	разрыв	сжатие

Известия № 12(78)

ИЗВЕСТИЯ

Молдавского филиала Академии наук СССР

№ 12(78)

Редактор *А. А. Харитонина*

Технический редактор *Л. А. Зайонц*

Корректор *Е. П. Гоян*

Сдано в набор 2. XII 1960 г. Подписано к печати 15/III 1961 г.

Формат бумаги 70×108 1/16. Печ. л. 8,56. Уч.-изд. л. 7,57.

Тираж 500 экз. АБ 03813 Заказ № 956. Цена 45 коп.

Издательство «Штиинца» Молдавского филиала Академии наук СССР.

Кишинев, проспект Ленина, 1

Типография издательства «Штиинца». Кишинев, Куйбышевский пер., 17