

11-452

БУЛЕТИНУЛ
АКАДЕМИЕЙ ДЕ ШТИИНЦЕ
А РСС МОЛДОВЕНЕШТЬ

ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК МОЛДАВСКОЙ ССР



БУЛЕТИНУЛ
АКАДЕМИЕЙ ДЕ ШТИИНЦЕ
А РСС МОЛДОВЕНЕШТЬ

ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК МОЛДАВСКОЙ ССР

№ 10

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Академики АН МССР Я. С. Гросул (главный редактор), А. В. Аблов (зам. главного редактора), Г. В. Лазурьевский, член-корреспондент АН МССР Ю. С. Ляликов, кандидаты химических наук Н. И. Лобанов, И. В. Терентьева, А. А. Шамшури

Д. Г. БАТЫР

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНА Cu^{2+} С *d*-ВИННОЙ
КИСЛОТОЙ И НЕКОТОРЫМИ РОДСТВЕННЫМИ ЕЙ
ВЕЩЕСТВАМИ

Винная кислота образует с ионами Cu^{2+} и другими металлическими ионами прочные комплексные соединения. Уже давно ее комплексообразующее свойство связывалось с наличием гидроксильных групп [1—4]. После введения А. Вернером [5] понятия о внутрикомплексных соединениях было высказано мнение, что медные соли α -оксикислот являются внутренними комплексными соединениями. Комплексный характер имеют только соли α -оксикислот жирного ряда и *o*-оксикарбоновых кислот ароматического ряда, где имеются условия для образования устойчивых колец. Такая точка зрения разделяется в настоящее время большинством исследователей. Другого мнения придерживались Бриттон [6], А. С. Тихонов [7] и др.

Представляло интерес изучить комплексообразование органических соединений, которые можно было бы рассматривать как винную кислоту, у которой часть функциональных групп нарушена. Работ подобного рода для оксикислот жирного ряда в литературе очень мало. Гануш и Квадрат [8] в 1909 г. показали, что если оксигруппа яблочной кислоты замещена бромом, амино- или метоксигруппой, то полученные производные янтарной кислоты не в состоянии удерживать гидроксид алюминия в аммиачном растворе. И. В. Пятницкий и С. М. Гендлер [9] показали, что диметоксиянтарная кислота $(\text{CHOCN}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H})_2$ не мешает осаждению гидроокисей тяжелых металлов и имеет очень много общего с поведением янтарной кислоты.

Нами было проведено сравнительное изучение комплексообразования иона Cu^{2+} с *d*-винной кислотой и некоторыми родственными ей веществами.

Если два водорода гидроксильных групп *d*-винной кислоты замещены на метиленовую группу, получается простой эфир винной кислоты $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CHO} \cdot \text{CHO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, названный метиленвинной кислотой. Этот про-



дукт в отличие от аналогичных производных мезовинной и рацемической кислот является оптически активным.

Метиленвинная кислота была получена при взаимодействии винной кислоты с параформом в присутствии серной кислоты, согласно указаниям, приведенным в литературе [10]. Высушенная при 105° кислота показала т.пл. $161\text{—}162^\circ$ ($[10]\text{—}164,7^\circ$).

Метиленвинная кислота, как и янтарная, не может удерживать медь в растворе в присутствии щелочи. Это говорит о том, что если у винной кислоты заменить оба водорода гидроксильных групп на углеводородный радикал $>\text{CH}_2$, то соответствующие производные полностью теряют способность давать комплексные соединения.

1738722

Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
Академии наук Киргизской ССР

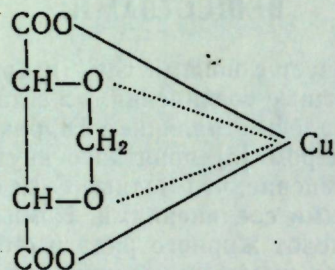
При сливании нейтрального раствора метилвинной кислоты с раствором CuSO_4 получается метилентартрат меди, который выделяется из раствора (после незначительного упаривания) в виде синих таблечек.

Найдено %: Cu 28,11; 28,15; C 26,61; H 2,59.

Для $\text{CuC}_5\text{H}_4\text{O}_6$ вычислено %: Cu 28,42; C 26,86; H 1,80.

В отличие от случая с винной кислотой, после сливания растворов среда оставалась нейтральной. Метилентартрат меди отличается от тартрата меди тем, что он совсем не растворяется в щелочах. Это еще раз убедительно говорит о том, что гидроксильные группы участвуют в комплексообразовании.

Можно было предположить, что в метилентартрате меди эфирные кислороды связаны побочными валентностями с медью следующим образом:



С этой целью было предпринято сравнительное изучение метилвинной и янтарной кислот. Обе кислоты двухосновные. Медные соли этих кислот синего цвета, не растворяются в щелочах. Было изучено их поведение к аммиаку и пиридину.

Из отфильтрованного раствора метилентартрата меди в пиридине через несколько дней выпали блестящие кристаллы фиолетового цвета.

Найдено %: Cu 16,32; 16,48; C 46,97; H 4,41.

Для $\text{CuC}_5\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ вычислено %: Cu 16,64; C 47,18; H 3,70.

Раствор метилентартрата меди в концентрированном аммиаке оставляли в эксикаторе над кусками едкого натра в атмосфере аммиака. Через некоторое время выпали фиолетовые кристаллы, очень хорошо растворимые в воде.

Найдено %: Cu 22,73; NH_3 22,42.

Для $\text{CuC}_5\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{NH}_3$ вычислено %: Cu 21,78; NH_3 23,34.

При сливании профильтрованных пиридиновых растворов сульфата меди и янтарной кислоты выпадают фиолетовые кристаллы.

Найдено %: Cu 18,77.

Для $\text{CuC}_4\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ вычислено %: Cu 18,81.

Аммиакат сукцината меди [11] имеет состав $\text{CuC}_4\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 4\text{NH}_3$.

Из вышензложенного вытекает, что как метилентартрат, так и сукцинат меди присоединяют одно и тоже количество молекул аммиака или пиридина. Из одинакового поведения этих двух солей к аммиаку и пиридину следует, что предполагаемая побочная валентность у метилентартрата меди не проявляется. Отсюда ясно, что не сам по себе кислород в гидроксильной группе имеет значение при комплексообразовании, а гидроксильная группа в целом.

Если заменить водород только одной гидроксильной группой винной кислоты на углеводородный радикал $-\text{CH}_3$, то получается простой монометилвый эфир $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (α -окси- β -метоксijanтарная кислота).

Алкилирование *d*-винной кислоты диметилсульфатом в присутствии щелочи проводилось согласно указаниям Хэуорса [12].

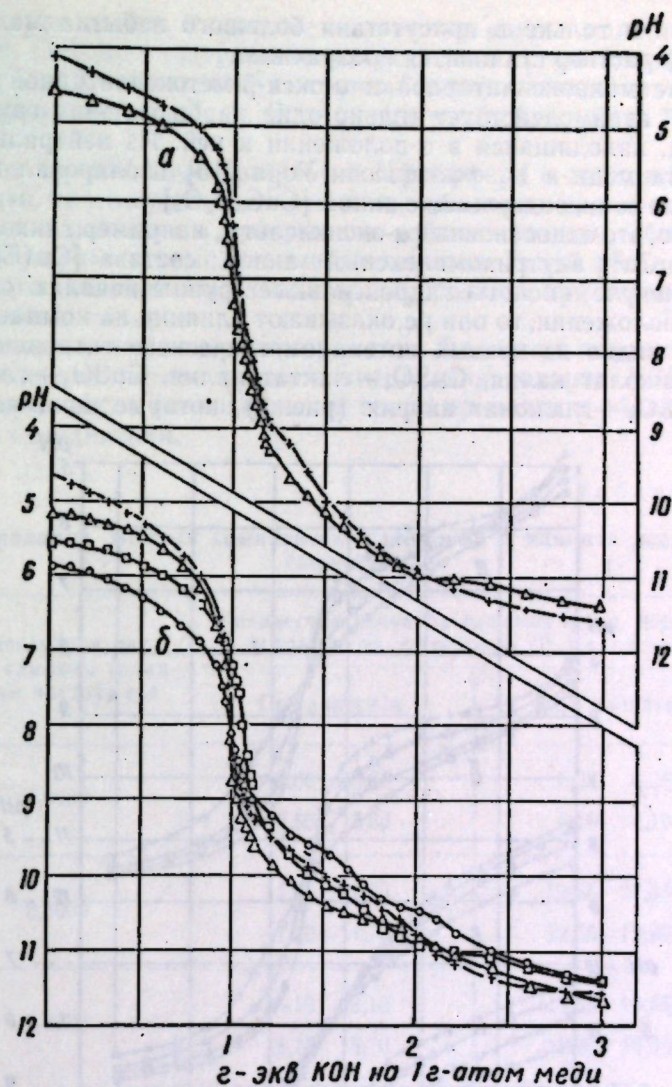


Рис. 1. Кривые титрования систем:
а) CuSO_4 —*n* 2-эква α -окси- β -метоксисукцината калия,
б) CuSO_4 —*n* 2-эква монооксисукцината (малата) калия
 $n=2(+)$, $n=4(\Delta)$, $n=8(\square)$, $n=16(\circ)$

Поведение α -окси- β -метоксijanтарной кислоты имеет очень много общего с поведением монооксijanтарной (яблочной) кислоты. Скачок на кривой потенциометрического титрования¹ системы CuSO_4 — α -окси- β -метоксисукцинат калия щелочью (рис. 1), как и в случае системы CuSO_4 —монооксисукцинат калия, происходит при добавлении 1 2-эква едкого калия. Поведение α -окси- β -метоксисукцината калия отличается от монооксисукцината только тем, что первый лучше удерживает медь в растворе при добавлении щелочи. При добавлении любого количества щелочи к α -окси- β -метоксисукцинату меди раствор всегда остается прозрачным. У малата меди раствор опалесцирует после добавления даже 1,4 молл

¹ Здесь и в дальнейшем для титрования к 10 мл 0,05 М раствора CuSO_4 (химически чистого, дважды перекристаллизованного из воды) добавлялось *n* мл раствора комплексобразователя, нейтрализованного до pH 7 и 40—*n* мл воды. Смесь титровалась 0,1 н. KOH при помощи стеклянного электрода на потенциометре ЛП-5. Применялся буферный раствор бура — борная кислота (pH 7,09).

едкого кали и только в присутствии большого избытка малата калия (>8 молей) раствор становится прозрачным.

В случае монооксиянтарной и α -окси- β -метоксиянтарной кислоты с ионом Cu^{2+} взаимодействует только одна карбоксильная группа и гидроксильная, находящаяся в α -положении к ней. Из нейтрального раствора малата меди в 1 г-экв щелочи Уорк [13] изолировал внутренние комплексные соли, содержащие анион $[\text{CuC}_4\text{H}_3\text{O}_5]^-$.

Известно, что одноосновные α -оксикислоты, например гликолевая [14], образуют с Cu^{2+} внутрикомплексный анион состава $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$. Если в молекуле кислоты гидроксильные группы появляются дополнительно в β -положении, то они не оказывают влияния на комплексообразование. Это видно из кривых потенциометрического титрования систем: CuSO_4 —гликолят калия, CuSO_4 —лактат калия, CuSO_4 —глицерат натрия и CuSO_4 —глюконат натрия (рис. 2), которые показывают изгиб

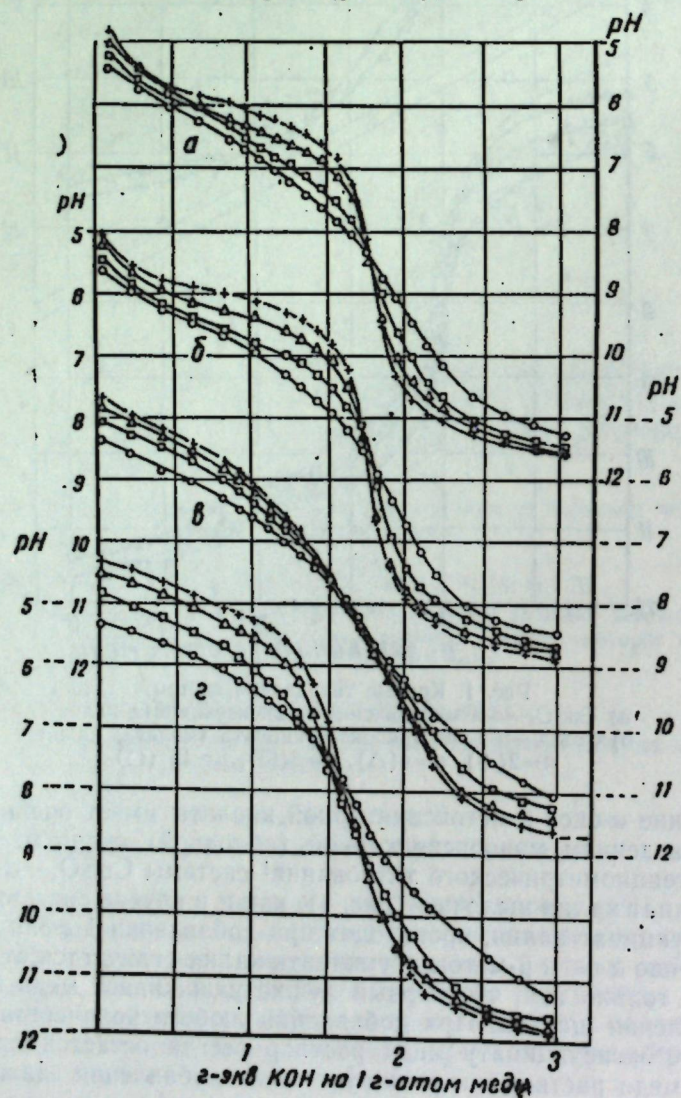


Рис. 2. Кривые титрования систем:
 а) CuSO_4 — n г-экв гликолята калия, б) CuSO_4 — n г-экв лактата калия, в) CuSO_4 — n г-экв глицерата натрия, г) CuSO_4 — n г-экв глюконата натрия
 $n=2(+)$, $n=4(\Delta)$, $n=8(\square)$, $n=16(\circ)$

при добавлении одного и того же количества едкого кали, а именно $\approx 1,75$ г-экв. Однако глицириновая кислота, где кроме α -гидроксильной появляется еще β -гидроксильная группа, лучше удерживает медь в растворе в присутствии щелочи. Еще лучше удерживает медь глюконовая кислота.

Из работ Траубе и Кубира [15] и Пфейффера с сотрудниками [16] известно, что многоатомные спирты тоже обладают способностью удерживать медь в растворе в присутствии избытка щелочи, образуя с ним хорошо растворимые комплексные соединения. Такой раствор с глицерином давно применяется в лабораторной практике при определении восстанавливающих сахаров.

Сравнительное изучение растворов типа Фелинга с глицерином и маннитом в условиях метода прямого титрования сахаров [17] показало, что увеличение числа гидроксильных групп приводит к образованию более прочных соединений.

Таблица 1

Титрование медных комплексов глицерина и маннита раствором глюкозы

Концентрация раствора глюкозы (химически чистой), г/л	Количество раствора глюкозы в мл, израсходованное на титрование 10 мл раствора			
	Cu-глицерата		Cu-манната	
1,0000	5,60	5,60	6,05	6,05
	5,60	5,65	6,10	6,10
0,5000	11,75	11,75	12,55	12,55
	11,70	11,75	12,55	12,60
0,3333	18,10	18,15	18,55	18,55
	18,10	18,10	18,60	18,55

Для двухосновных карбоновых кислот увеличение числа гидроксильных групп до 3 и выше влечет за собой смещение скачка потенциала. Так, например, если в случае винных кислот [18, 19] скачок потенциала происходит при добавлении $\approx 1,25$ г-экв щелочи на 1 г-атом меди, то в системе с триоксиглутаровой кислотой (рис. 3) при добавлении 1,5 г-экв. При дальнейшем увеличении числа гидроксильных групп в случае тетраоксинадипиновых кислот (сахарной и слизиной) скачок происходит при добавлении $\approx 1,5$ г-экв щелочи. Устойчивость комплексных соединений меди растет с увеличением числа гидроксильных групп оксикислот.

В табл. 2 приводятся данные сравнительного изучения окислительной способности щелочных растворов купритагтарата, купритриоксиглутарата и куприсахарата. Как уже было показано [17], при переходе от винной к триоксиглутаровой кислоте в условиях метода прямого титрования между объемом раствора сахара, пошедшего на титрование, и его концентрацией наблюдается строгая обратная пропорциональность. Это характерное преимущество триоксиглутаровой кислоты перед винной сохраняется и в случае сахарной кислоты.

Таблица 2

Титрование медных комплексов винной, триоксиглutarовой и сахарной кислот раствором глюкозы

Концентрация раствора глюкозы (химически чистой), г/л	Количество раствора глюкозы в мл, израсходованное на титрование 10 мл раствора					
	Cu-тарtrата		Cu-триоксиглutarата		Cu-сахарата	
1,0000	5,70	5,70	6,05	6,10	6,10	6,10
	5,70	5,70	6,05	6,00	6,10	6,05
0,5000	11,60	11,60	12,10	12,10	12,15	12,15
	11,60	11,55	12,10	12,10	12,20	12,20
0,3333	17,25	17,20	18,15	18,15	18,25	18,25
	17,25	17,25	18,20	18,15	18,30	18,25

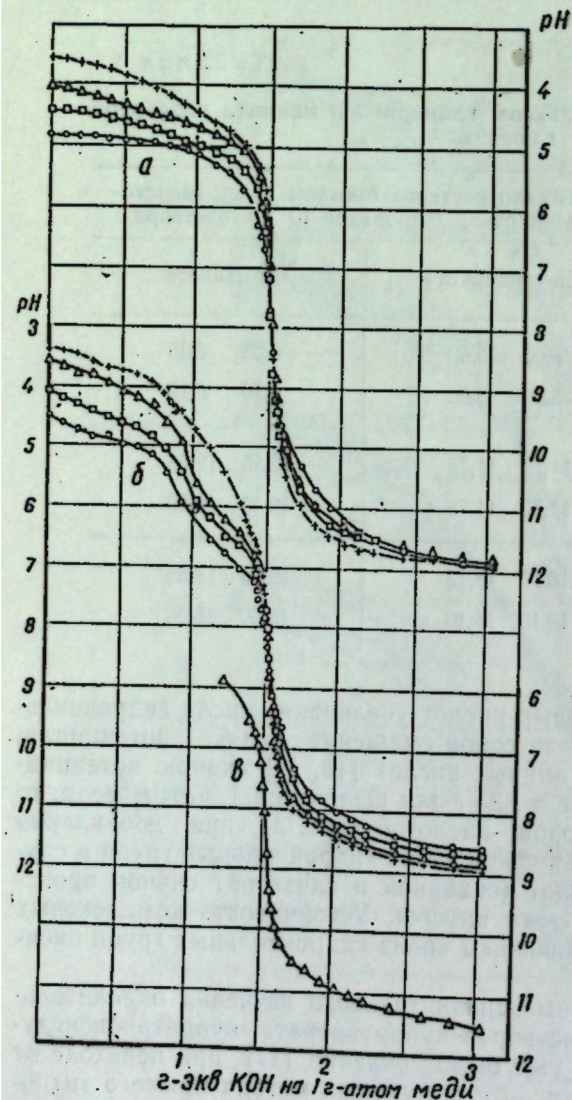
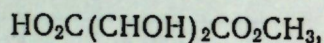


Рис. 3. Кривые титрования систем:
 а) CuSO_4 —п г-экв триоксиглutarата калия,
 б) CuSO_4 —п г-экв сахарата калия, в) CuSO_4 —
 п г-экв муката калия
 п=1(+), п=2(Δ), п=4(\square), п=8(\circ)

В ходе работы был приготовлен и изучен сложный монометилвый эфир *d*-винной кислоты



характеризующийся замещением водорода одной карбоксильной группы винной кислоты на метильную группу.

Сложный монометилвый эфир *d*-винной кислоты был получен согласно указаниям, приведенным в литературе [20, 21]. Перекристаллизованный из водного раствора эфир имел т.пл. 67—70° и $[\alpha]_D^{18} = 16,27^\circ$ при $c = 20$ г/100 мл раствора ($[\alpha]_D^{17,5} = 16,05$ при $c = 21$).

Найдено %: OCH_3 16,01.

Для $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ вычислено %: OCH_3 17,04.

Результаты исследования показали, что в кислой и нейтральной среде он является вполне устойчивым и даже в сильно щелочной среде его омыление идет сравнительно медленно. Опыт показал, что pH смеси раствора CuSO_4 и избытка калиевой соли сложного эфира не изменяется по времени, если реакция смеси кислая, в то время как в нейтральной и особенно в щелочной среде pH изменяется очень быстро. Все попытки получить простые или комплексные медные соли эфира привели к образова-

нию соответствующих солей *d*-винной кислоты. Следовательно, в растворе происходит омыление эфира. Но так как он является устойчивым при комнатной температуре, то омыление эфира ускоряется каталитически наличием ионов меди. Факт отщепления метоксильной группы при комплексообразовании описан в литературе [22].

ВЫВОДЫ

1. Было проведено сравнительное исследование комплексообразования иона Cu^{2+} с *d*-винной кислотой и некоторыми родственными ей веществами.

2. Органические, одноосновные карбоновые кислоты не дают прочных комплексных соединений. Тенденция к комплексообразованию появляется при наличии гидроксильных групп в β - и γ -положении. Дополнительное накопление гидроксильных групп в β - и γ -положении усиливает комплексообразующее свойство органической кислоты, повышается ее способность удерживать медь в растворе.

3. Двухосновные органические кислоты (кроме щавелевой и малоновой, которые образуют кольца — хелатные соединения) не имеют тенденции к комплексообразованию. Введение одной гидроксильной группы в молекулу янтарной кислоты приводит к образованию прочных комплексных соединений. Еще более прочные комплексы образуют диоксиантарные (винные) кислоты, где возможно образование двух циклов.

4. Полное замещение водорода гидроксильных групп винной кислоты на органический радикал приводит к исчезновению ее способности к комплексообразованию. Замещение водорода только одного гидроксила приводит к образованию продукта, который по своему поведению напоминает яблочную кислоту.

5. Двухосновные оксикислоты с нормальной цепью атомов углерода, содержащие более двух гидроксильных групп (триоксиглutarовая, тетраоксиадипиновые), дают более прочные комплексные соединения, чем винная.

6. Ионы Cu^{2+} оказывают каталитическое действие на омыление сложного эфира винной кислоты в нейтральной и щелочной среде.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Менделеев, Сочинения, 8, 347 (1948).
2. Wislicenus, Sitzungsberichte der Züricher naturforschenden Gesellschaft, 25 Oktober, 1869.
3. A. Claus, J. prakt. Chem., 4, 85 (1871).
4. F. Bullheimer, E. Seitz, Ber., 33, 817 (1900).
5. А. Вернер, Новые воззрения в области неорганической химии, Л., 1936, стр. 286.
6. H. T. S. Britton, J. Chem. Soc., 269 (1926).
7. А. С. Тухонов, В. П. Бельская, Сб. статей по общ. химии, 2, 1211 (1953), Изд-во АН СССР.
8. J. Hanus, O. Quadrat, Z. anorg. Chem., 63, 306 (1909).
9. И. В. Пятницкий, С. М. Гендлер, Ж. общ. химии, 26, 2137 (1956).
10. K. G. Rule, J. P. Cunningham, J. Chem. Soc., 1935, 1038.
11. H. Schiff, Lieb. Ann., 123, 46 (1862).
12. W. N. Haworth, J. Chem. Soc., 107, 8 (1915).
13. I. W. Wark, J. Chem. Soc., 123, 1826 (1923).
14. А. В. Аблов, Tezä de doctorat, Iași, 1932, p. 34.
15. W. Traube, F. Kuhbier, Ber., 69, 2655 (1936).

16. P. Pfeiffer, H. Simons, E. Schmitz, Z. anorg. Chem., 256, 318 (1948).
17. А. В. Аблов, Д. Г. Батыр, Ж. анал. химии, 15, 734 (1960).
18. А. В. Аблов, Д. Г. Батыр, Ж. неорг. химии, 1, 251 (1956).
19. А. В. Аблов, Д. Г. Батыр, Ж. неорг. химии, 1, 2469 (1956).
20. Guérin-Varry, Ann. chim. phys., 62, 77 (1836).
21. W. Marchwald, L. Karczag, Ber., 42, 1518 (1909).
22. P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, 2 Aufl., Stuttgart, 1927, s. 231.

Д. Г. БАТЫР

СТУДИУЛ КОМПАРАТИВ АЛ КОМПУШИЛОР КОМПЛЕКШЬ ФОРМАЦЬ ДЕ ИОНУЛ Cu^{2+} КУ АЧИДУЛ α -ТАРТРИК ШИ СИМИЛАРИЙ ЛУЙ

Резумат

Се дау резултателе обцинуте ын урма студиулуй компаратив ал компушилор комплекшь формацье де ионул Cu^{2+} ку ачидул α -тартрик ши симиларий луй.

Ачизий органичь монокарбоксилить ну формязе компушь комплекшь стабилъ. Тендинца де а форма комплекшь се манифестэ одатэ ку апарация групелор хидроксил ын позиция α . Групеле хидроксилече суплиментаре ын β ши γ интенсификэ капачитатя ачидулуй де а форма компушь комплекшь ши де а рецине ионул купру(II) ын солуцие.

Ачизий дикарбоксилить (ку ексцепция ачидулуй оксалик ши малоник, каре дау компушь хелаць) ну формязе компушь комплекшь. Ынтродучеря уней группе хидроксил ын молекула ачидулуй сукчиник дуче ла формаря унор компушь комплекшь стабилъ. Компушь ши май стабилъ формязе ачизий дихидрокси-сукчинить (тартричь) унде се пот обцине доуэ чиклурь.

Прин субституция комплектэ а гидроженилор хидроксилить ай ачидулуй тартрик ку радикаль органичь диспаре капачитатя ачидулуй де а форма комплекшь. Субституция гидроженулуй нумай ын уна дин групеле хидроксилече дуче ла дериваць симиларь ачидулуй малик.

Хидрокси-ачизий дикарбоксилить, ку карбоксийлитуаць ын екстремитатя катеней, концинынд май мулт де дой хидроксилъ (трихидрокси-глутарик, тетрагидрокси-адипиць) формязе комплекшь май стабилъ декыт ачидул тартрик.

Ионул Cu^{2+} екзерчитэ о акциуне каталитикэ ла сапонификаря тартраулуй де (моно)метил ын медиу неутру ши алкалин.

И. Б. БЕРСУКЕР, Б. Г. ВЕХТЕР

РАСЩЕПЛЕНИЕ ПОЛОС ИНФРАКРАСНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ И КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ В ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ ВНУТРЕННЕЙ АСИММЕТРИИ

Введение

Как известно, равновесная конфигурация шестикоординированных неорганических комплексов переходных металлов, вообще говоря, не соответствует максимально возможной симметрии, то есть правильному октаэдру, даже когда все лиганды одинаковы. Отклонения от конфигурации правильного октаэдра, или внутренняя асимметрия, обязаны своим происхождением незаполненности d -оболочки центрального иона, благодаря которой электронный терм является вырожденным (эффект Яна—Теллера). Как было показано одним из нас [1], для высокоспиновых комплексов с электронной конфигурацией центрального иона d^n , где $n=1, 2, 4, 6, 7, 9$ (и $n=1, 2, 4, 5, 7, 9$ для низкоспиновых [2]), равновесная конфигурация лигандов соответствует тетрагонально искаженному октаэдру, у которого одна диагональ либо длиннее, либо короче двух других.

Эта внутренняя асимметрия оказывает влияние на ряд физико-химических свойств комплексов. В частности, при понижении симметрии комплекса от октаэдрической O_h до тетрагональной D_{4h} его колебательные термы должны расщепляться [3], что должно привести к расщеплению соответствующих полос инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния. Актуальность такого расщепления должна быть подтверждена количественным расчетом. Без такого расчета остается неизвестной хотя бы приблизительно величина возможного расщепления, и, следовательно, нет уверенности в том, что оно может наблюдаться на опыте и что наблюдаемые экспериментально расщепления могут быть интерпретированы как обязанные внутренней асимметрии.

Значение такого расчета заключается еще в том, что он дает возможность связать новую, наблюдаемую на опыте характеристику комплекса — расщепление колебательных полос, с остальными его характеристиками и тем самым получить дополнительную важную информацию о его строении.

В настоящем сообщении мы приводим результаты такого расчета.

Основные формулы

Рассмотрим октаэдрический комплекс типа AB_6 , где А — атом переходного металла, а В — лиганд, не имеющий неспаренных электронов, и ограничимся случаями, когда этот комплекс может считаться ионным [4] (аналогичные соотношения могут быть получены в приближении метода молекулярных орбит).

Для определения колебательных частот удобнее пользоваться нормальными координатами Q_i (или координатами симметрии). Для многоатомной системы конфигурации правильного октаэдра они хорошо известны, и мы будем пользоваться обозначениями, введенными для них Ван Флеком [5] (выбор координат симметрии см. также [6]). Если обозначить силовую константу для i -го нормального колебания посредством K_i , то для частоты этого колебания получим:

$$\omega_i = \sqrt{\frac{K_i}{M_i}}, \quad (1)$$

где M_i — приведенная масса системы, зависящая от выбора нормировки Q_i .

Константа K_i по определению равна второй производной от адиабатической энергии по соответствующей нормальной координате в точке равновесия. Учитывая вид адиабатического потенциала для рассматриваемого случая [1], можно получить:

$$K_i = \left(\frac{\partial^2 W}{\partial Q_i^2} \right)_0 + \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial Q_i^2} \right)_0, \quad (2)$$

где W — энергия взаимодействия лигандов друг с другом и с остовом центрального иона (замкнутые оболочки без d -электронов), а ε — энергия их взаимодействия с d -электронами.

Если равновесная конфигурация комплекса соответствует правильному октаэдру, то вследствие симметрии многие из K_i и, следовательно, частот колебаний ω_i совпадают, так что некоторые колебания системы являются вырожденными. Для симметрии O_h такими вырожденными колебаниями являются [7]: e_g (2), t_{2g} (3), t_{1u} (3) и t_{2u} (3) (в скобках указаны кратности вырождения). На рис. 1 схематически представлены некоторые из них.

С учетом внутренней асимметрии симметрия комплекса понижается и вырожденные колебания, вообще говоря, расщепляются. При переходе октаэдрического комплекса симметрии O_h к тетрагонально искаженному октаэдру¹ симметрии D_{4h} его колебания расщепляются по схеме: $t_{2g} \rightarrow e_g + b_{2g}$, $e_g \rightarrow b_{1g} + a_{1g}$, $t_{1u} \rightarrow e_u + a_{2u}$, $t_{2u} \rightarrow e_u + b_{2u}$. Количественно это выражается в том, что при искажении октаэдра некоторые константы K_i (и, следовательно, частоты ω_i) перестают быть кратными и, вычисленные по формуле (2), отличаются между собой. Приведенные на рисунке два колебания каждого типа различаются между собой как раз тем, что соответствующие им частоты совпадают для конфигурации правильного октаэдра и отличаются при тетрагональном искажении октаэдра вдоль оси 3—6.

Для нахождения абсолютной величины расщепления частот $\Delta\omega = \omega_i - \omega_j$ необходимо, очевидно, вычислить сначала K_i и K_j для соответствующих колебаний Q_i и Q_j по формуле (2). При этом можно использовать выражения для потенциалов W и ε , полученные ранее в приближении теории кристаллического поля [1] (W удобнее здесь взять в виде $W = \frac{1}{2} \sum_i K_i Q_i^2$).

¹ Помимо тетрагонального искажения октаэдра в некоторых случаях возможны также тригональные искажения [8], которые мы, однако, здесь не рассматриваем.

Рассмотрим сначала расщепление двукратно вырожденных колебаний типа e_g . Нормальные координаты для них (рис. 1, а, б) записываются в виде:

$$Q_2 = \frac{1}{2} (\Delta R_1 - \Delta R_4 + \Delta R_2 - \Delta R_6), \quad (3)$$

$$Q_3 = \frac{1}{2\sqrt{3}} (\Delta R_1 - \Delta R_4 + \Delta R_2 - \Delta R_5 - 2\Delta R_3 + 2\Delta R_6).$$

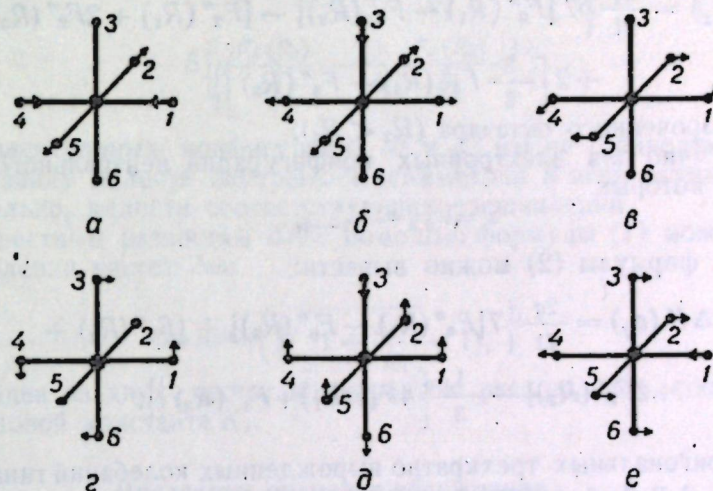


Рис. 1. Форма колебаний октаэдрического комплекса симметрии O_h типа e_g (а и б; при тетрагональном искажении октаэдра вдоль оси 3—6, то есть при симметрии D_{4h} , они переходят в b_{1g} и a_{1g} соответственно), t_{2g} (в и г; для D_{4h} — b_{2g} и e_g соответственно) и t_{1u} (д и е; для D_{4h} — a_{2u} и e_u соответственно).

Для вычисления K_2 и K_3 по (2) необходимо использовать выражения для ε . Для электронной конфигурации центрального иона d^4 и d^9 возможны две равновесные конфигурации комплекса: удлиненного октаэдра, для которого

$$\varepsilon = V_{22} + V_{3-2}, \quad (4)$$

и укороченного с

$$\varepsilon = V_{00}. \quad (5)$$

В этих формулах $V_{mm'}$ есть матричный элемент оператора взаимодействия d -электрона с лигандами — точечными ионами заряда q и выражается сравнительно несложно [1] через гармонические функции полярных углов θ_k и φ_k ($k=1, 2, 3, 4, 5, 6$) и функции типа:

$$F_n(R) = \frac{1}{R^{n+1}} \int_0^R r^n f^2(r) r^2 dr + R^n \int_R^\infty \frac{1}{r^{n+1}} f^2(r) r^2 dr, \quad (6)$$

где $f(r)$ — радиальная часть водородоподобной функции d -электрона.

Учитывая эти соотношения, мы можем получить для $\Delta K(e_g) = K_2(a_{1u}) - K_3(b_{1u})$ следующие выражения (штрихи у функции $F_n(R)$ означают производные):

$$\Delta K(e_g) = \frac{2q}{21} \left\{ 7[F_0''(R_1) - F_0''(R_3)] + [F_2''(R_1) + 2F_2''(R_3)] + \frac{1}{3} \left[\frac{19}{4} F_4''(R_1) - F_4''(R_3) \right] \right\} \quad (7)$$

— для конфигурации удлиненного октаэдра ($R_3 > R_1$) и

$$\Delta K(e_g) = \frac{2q}{21} \left\{ 7[F_0''(R_1) - F_0''(R_3)] - [F_2''(R_1) + 2F_2''(R_3)] + 2 \left[\frac{3}{8} F_4''(R_1) - F_4''(R_3) \right] \right\} \quad (8)$$

— для укороченного октаэдра ($R_3 < R_1$).

Аналогично для электронных конфигураций центрального иона d^1 и d^6 , для которых

$$\varepsilon = V_{22} - V_{2-2}, \quad (9)$$

на основе формулы (2) можно вывести:

$$\Delta K(e_g) = \frac{2q}{21} \left\{ 7[F_0''(R_1) - F_0''(R_3)] + [F_2''(R_1) + 2F_2''(R_3)] - \frac{1}{3} [4F_4''(R_1) + F_4''(R_3)] \right\}. \quad (10)$$

Для тригональных трехкратно вырожденных колебаний типа t_{2g} и t_{1u} (рис. 1, в, г и д, е соответственно) формулы для разности силовых констант расщепленных колебательных состояний находятся аналогично. Для d^9 и d^4

$$\Delta K(t_{2g}) = \frac{q}{7} \left\{ 3 \left[\frac{F_2(R_1)}{R_1^2} - \frac{F_2(R_3)}{R_3^2} \right] - 5 \left[\frac{3}{2} \frac{F_4(R_1)}{R_1^2} + 2 \frac{F_4(R_3)}{R_3^2} \right] \right\}; \quad (11)$$

$$\Delta K(t_{1u}) = \Delta K(e_g) + \frac{q}{21} \left\{ 3 \left[2 \frac{F_2(R_1)}{R_1^2} + \frac{F_2(R_3)}{R_3^2} \right] - 5 \left[3 \frac{F_4(R_1)}{R_1^2} - 2 \frac{F_4(R_3)}{R_3^2} \right] \right\} \quad (12)$$

— в случае конфигурации укороченного октаэдра ($R_3 < R_1$) и

$$\Delta K(t_{2g}) = \frac{q}{14} \left\{ 6 \left[\frac{F_2(R_1)}{R_1^2} - \frac{F_2(R_3)}{R_3^2} \right] + \frac{5}{3} \left[23 \frac{F_4(R_1)}{R_1^2} - 2 \frac{F_4(R_3)}{R_3^2} \right] \right\}; \quad (13)$$

$$\Delta K(t_{1u}) = \Delta K(e_g) + \frac{q}{21} \left\{ 3 \left[2 \frac{F_2(R_1)}{R_1^2} + \frac{F_2(R_3)}{R_3^2} \right] - \frac{5}{3} \left[2 \frac{F_4(R_1)}{R_1^2} + \frac{F_4(R_3)}{R_3^2} \right] \right\} \quad (14)$$

— для удлиненного октаэдра ($R_3 > R_1$)².

² Такие же формулы можно вывести и для расщепления остальных колебаний типа t_{2u} и t_{1u} .

Для электронных конфигураций d^1 и d^6 соответствующие формулы имеют вид:

$$\Delta K(t_{2g}) = \frac{q}{7} \left\{ 3 \left[\frac{F_2(R_1)}{R_1^2} - \frac{F_2(R_3)}{R_3^2} \right] - \frac{5}{3} \left[13 \frac{F_4(R_1)}{R_1^2} + \frac{F_4(R_3)}{R_3^2} \right] \right\}; \quad (15)$$

$$\Delta K(t_{1u}) = \Delta K(e_g) + \frac{q}{7} \left\{ \left[2 \frac{F_2(R_1)}{R_1^2} + \frac{F_2(R_3)}{R_3^2} \right] - 5 \left[\frac{F_4(R_1)}{R_1^2} - \frac{1}{9} \frac{F_4(R_3)}{R_3^2} \right] \right\}. \quad (16)$$

Для электронных конфигураций d^2 и d^7 мы не приводим формул для ΔK , ввиду малости внутренней асимметрии в этих случаях [9] и, следовательно, малости соответствующих расщеплений.

По известным разностям ΔK с помощью формулы (1) можно найти и расщепления частот $\Delta\omega$:

$$\Delta\omega = \omega_1 \left(\sqrt{1 + \frac{\Delta K}{K_1}} - 1 \right), \quad (17)$$

где ω_1 — одна из двух частот компонентов расщепления, соответствующая силовой константе K_1 .

Численные оценки и обсуждение

Для оценки величин расщепления колебательных полос, возникающего благодаря внутренней асимметрии (по формулам (7), (8), (10)–(17)), необходимо знание некоторых параметров комплекса. Это прежде всего расстояния R_1 и R_3 до различных вершин тетрагонально искаженного октаэдра, удвоенная разность которых равна величине внутренней асимметрии ξ ($\xi = 2|R_3 - R_1|$), вычисленной ранее [9].

Те же параметры, которые использовались для оценки ξ , в частности среднее равновесное расстояние металл—лиганд R_0 , заряд лиганда q , эффективный заряд ядра для d -электрона и частота колебания типа e_g , могут быть использованы для расчета ΔK . Менее всего экспериментально изучены частоты колебаний, так как для рассматриваемых комплексов они попадают в область призмы CsBr.

В табл. 1 даны примеры численных расчетов расщеплений колебательных полос по вышеприведенным формулам. Частоты ω выбраны ориентировочно, и можно полагать, что они близки к действительным по порядку величины [10, 11]. В некоторых случаях расчеты приведены для трех частот, чтобы показать зависимость от них результатов. При вычислении расщепления частот t_{2g} и t_{1u} частота e_g , необходимая для определения ξ , считалась равной 300 см^{-1} .

Для электронных конфигураций d^9 и d^4 $\Delta\omega$ вычислялось только для случая удлиненного октаэдра. Для укороченного октаэдра абсолютное значение расщепления в основном совпадает со значением $\Delta\omega$ для удлиненного октаэдра, но противоположно ему по знаку. Иначе говоря, если для удлиненного октаэдра частота колебания a_{1g} меньше, чем b_{1g} (рис. 1, а, б), то для укороченного октаэдра, наоборот, частота b_{1g} меньше. Это обстоятельство, возможно, удастся использовать для различения двух возможных конфигураций, или конформаций [12].

Таблица 1.

Расщепления колебательных полос в некоторых октаэдрических комплексах переходных металлов, возникающие благодаря внутренней асимметрии

Комплекс	Электронная конфигурация	Тип колебания	ω см ⁻¹	$\xi=2 R_3-R_1 $ Å	$\Delta K \cdot 10^3$ а. е.	$\Delta\omega$ см ⁻¹
Ti(H ₂ O) ₆ ³⁺	d ¹	e _g	200	0,52	0,64	22
			250	0,32	0,51	15
			300	0,22	0,46	12
		t _{2g}	200	0,22	0,82	28
		t _{1u}	400	0,22	0,47	16
Cu(H ₂ O) ₆ ²⁺	d ⁹	e _g	200	1,00	1,32	44
			250	0,64	1,14	33
			300	0,44	1,05	24
		t _{2g}	200	0,44	0,98	30
		t _{1u}	400	0,44	1,05	20
Mn(H ₂ O) ₆ ³⁺	d ⁴	e _g	200	1,93	2,11	65
			250	1,24	1,73	45
			300	0,86	1,47	33
		t _{2g}	200	0,86	0,51	18
		t _{1u}	400	0,86	1,52	24
MnF ₆ ³⁻	d ⁴	t _{1u}	560	0,6	3,79	48

Для комплекса MnF₆³⁻ частота $\omega(t_{1u})$ известна из опытов по измерению инфракрасного поглощения в кристалле K₃MnF₆ [13]. Были обнаружены две близкие частоты — 560 и 617 см⁻¹, приписываемые колебаниям типа t_{1u}, различия между которыми, как предполагалось, обязаны внутренней асимметрии. Однако расчетных данных для подтверждения этого предположения до сих пор не было. Результаты наших расчетов ($\Delta\omega(t_{1u})=48$ см⁻¹; см. табл. 1) находятся в хорошем согласии с этим предположением (экспериментальное $\Delta\omega=57$ см⁻¹). Это позволяет надеяться, что и другие, вычисленные нами расщепления (а также другие оценки $\Delta\omega$, которые можно получить на основе наших формул) являются правильными по порядку величины и должны быть приняты во внимание при расшифровке экспериментальных данных.

При исследовании возможности экспериментального наблюдения расщепления колебательных полос следует принять во внимание заторможенные движения в комплексе [14], при которых совершаются непрерывные переходы между состояниями с различным направлением асимметрии (различной диагональю октаэдра в качестве удлиненной или укороченной). Как было показано [9], необходимым условием возможности наблюдения внутренней асимметрии, в данном случае проявляющейся в виде расщепления колебательных полос $\Delta\omega$, является $\Delta\omega \gg \omega'$, где ω' — частота заторможенных движений. Сравнивая данные табл. 1 с полу-

ченными ранее данными для частот заторможенных движений ω' [14], можно утверждать, что в большинстве случаев это условие выполняется хорошо и расщепления колебательных полос инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния должны наблюдаться в экспериментальных исследованиях.

ЛИТЕРАТУРА

- И. Б. Берсукер, ДАН СССР, 132, 587 (1960); Ж. структурн. химии, 2, 350 (1961).
- И. Б. Берсукер, Ж. структурн. химии, 3, 563 (1962).
- И. Б. Берсукер, Ж. структурн. химии, 3, 64 (1962).
- И. Б. Берсукер и А. В. Аблов, Химическая связь в комплексных соединениях, Кн. шинев, изд-во «Штиница», 1962.
- J. H. Van Vleck, J. Chem. Phys., 7, 72 (1939).
- A. D. Liehr, C. J. Ballhausen, Ann. Phys. (USA), 3, 304 (1958).
- Г. Герцберг, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, ИЛ, 1949.
- U. Opik, M. H. L. Pryce, Proc. Roy. Soc., A 283, 425 (1957).
- И. Б. Берсукер, Ж. структурн. химии, 2, 734 (1961).
- Z. Schultz, J. Chem. Phys., 10, 194 (1942).
- J. Damaschun, Zs. phys. Chem., B 16, 81 (1932).
- И. Б. Берсукер, ДАН СССР, 141, 87 (1961).
- R. D. Peacock, D. W. A. Sharp, J. Chem. Soc., 2762 (1959).
- И. Б. Берсукер, Оптика и спектроскопия, 11, 319 (1961).

И. Б. БЕРСУКЕР, Б. Г. ВЕХТЕР

ДЕСКОМПОНЕРЯ БАНДЕЛОР ДЕ АБСОРБЦИИ
ЫН ИНФРАРОШУ ШИ А ДИСПЕРСИУНЕЙ ДЕ КОМБИНАЦИИ
ЫН КОМПЛЕКСИЙ ОКТАЭДРИЧЬ А МЕТАЛЛОЛОР
ДЕ ТРАНЗИЦИИ СУБ ИНФЛУЕНЦА АСИМЕТРИЕЙ ИНТЕРНЕ

Резюме

Есте калкулатэ дескомпунеря фреквенцелор осцилатоаре а абсорбции инфрарошии ши а дисперсиуней де комбинации суб инфлуенца асиметрией, че се ивеште ын резултатул инкомплектэрий а стратулуй — d де электронь ай атомулуй централ (асиметрие интерне). С'ау экзаминат казуриле d¹, d⁶, d⁴ ши d⁹, а кэор асиметрие е дестул де маре. Ла калкуларя диференцей динтре константеле де форцэ але осцилационилор нормале а диферитор симетрий се фолосеште експрессия пентру потенциалул аднабатик, примитэ май ынаинте. Сынт дедусе формулеле, дупэ каре се поате детермина дескомпунеря фреквенцелор дакэ се куноск унеле параметре але комплексулуй (фреквенца проприе, дистанца метал-лиганд ш. а. м. д.). Апречиеря нумерикэ аратэ, кэ евалуаря ачестей дескомпунерь е актуалэ пентру системеле консидерате. Конклузииле кореспунд дателор експериментале.

И. Б. БЕРСУКЕР, Ю. Г. ТИТОВА

О СИММЕТРИИ КООРДИНАЦИИ ЛИГАНДОВ ВОКРУГ ЦЕНТРАЛЬНОГО ИОНА С НЕЗАПОЛНЕННЫМИ *p*-ОБОЛОЧКАМИ¹

Введение

Как известно, незаполненная оболочка *d*-электронов в неорганических комплексах переходных металлов является источником ряда специфических особенностей, свойственных этим соединениям. Одной из этих особенностей являются отклонения пространственного расположения лигандов вокруг центрального иона от максимально симметричного, даже когда все лиганды одинаковы и комплекс не подвержен внешним влияниям (внутренняя асимметрия). Например, в октаэдрических комплексах Cu(II) (электронная конфигурация *d*⁹) равновесная пространственная конфигурация соответствует тетрагонально искаженному октаэдру, у которого одна диагональ либо длиннее, либо короче двух других [1, 2]. И хотя величина внутренней асимметрии не очень велика, порождаемая ею более тонкая стереохимия оказывает существенное влияние на целый ряд физико-химических свойств комплексов [3, 4].

Представляется интересным перенести результаты, полученные для комплексов переходных металлов с незаполненными *d*-оболочками, на неорганические комплексы, у которых центральный ион имеет незаполненную *p*-оболочку. Последняя возможна для некоторых соединений 3—6 групп периодической таблицы, для возбужденных состояний комплексов переходных металлов, а также для некоторых дефектных образований в кристаллической решетке (внедренные атомы). С этой целью нами проделан расчет и получены основные формулы в приближении теории кристаллического поля, которые позволяют оценить величину эффекта внутренней асимметрии в подобных системах.

Метод расчета

Расчеты были проведены методом, предложенным ранее одним из нас [1, 2]. Не повторяя его здесь, мы приведем лишь основные результаты, отмечая те особенности, которые отличают расчет для *p*^{*n*}-конфигурации от аналогичного расчета для электронной конфигурации *d*^{*n*}.

Рассмотрим октаэдрический комплекс типа АВ₆. Предположим, что для этого комплекса критерий применимости теории кристаллического поля [5] выполняется и его можно рассматривать как центральный ион А

плюс шесть лигандов В (аналогичный расчет в принципе можно провести и в приближении метода молекулярных орбит [6], свободного от этих ограничений). Положим, что электронная конфигурация внешней оболочки есть *p*^{*n*}, *n* = 1, 2, ..., 6. Тогда адиабатическую энергию комплекса как функцию межатомных расстояний можно представить в виде суммы двух частей:

$$E(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_6) = W(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_6) + \epsilon^{(n)}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_6). \quad (1)$$

Здесь *W* — энергия взаимодействия центрального иона (без *p*-электронов) с лигандами и лигандов между собой, а $\epsilon^{(n)}$ — энергия взаимодействия *p*-электронов с лигандами.

Равновесная конфигурация комплекса может быть найдена из условия минимума выражения (1). Дифференцируя последнее по координатам лигандов \vec{R}_i , мы получим систему уравнений, из которой можно найти равновесные межатомные расстояния *R*_{oi}:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \vec{R}_i} \right) \vec{R}_i = \vec{R}_{oi} = \left(\frac{\partial W}{\partial \vec{R}_i} \right) \vec{R}_i = \vec{R}_{oi} + \left(\frac{\partial \epsilon^{(n)}}{\partial \vec{R}_i} \right) \vec{R}_i = \vec{R}_{oi} = 0. \quad (2)$$

Энергия *W* может быть аппроксимирована с помощью силовых констант в гармоническом приближении и дается формулой (5) работы [2]. При этом мы предполагаем, что эта часть энергии симметрично за-

висит от координат \vec{R}_i всех лигандов, так что только под влиянием остова равновесная конфигурация комплекса соответствовала бы правильному октаэдру. Наоборот, вторая часть энергии $\epsilon^{(n)}$ несимметрично зависит от координат лигандов, в связи с чем и получаются асимметричные равновесные конфигурации комплекса.

Для решения системы (2) необходимо вычислить $\epsilon^{(n)}$ как функцию \vec{R}_i . Для этого достаточно вычислить $\epsilon^{(1)}$, так как совершенно аналогично случаю *d*^{*n*} [2] можно показать, что конфигурация *p*² может быть представлена выражением $-\epsilon^{(1)}$, конфигурация *p*⁴ — посредством $\epsilon^{(1)}$, *p*⁵ — через $-\epsilon^{(1)}$, а *p*³ и *p*⁶ соответствуют замкнутым сферически симметричным оболочкам, которые не дают внутренней асимметрии. Как обычно в теории кристаллического поля, мы будем полагать, что влияние лигандов — точечных ионов с эффективным зарядом *q* (для диполей расчет аналогичен) является малым возмущением

$$V = q \sum_{i=1}^6 \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_i|} \quad (3)$$

и нахождение $\epsilon^{(1)}$, следовательно, сведется к разрешению задачи теории возмущения.

Исходные волновые функции трехкратно вырожденного *p*-состояния центрального иона можно выбрать водородоподобными:

$$\psi_m = f(r) Y_1^m(\vartheta, \varphi), \quad m = 1, 0, -1. \quad (4)$$

С этими функциями необходимо вычислить матричный элемент возмущения *V*. Разлагая последнее в ряд по сферическим функциям и используя теорему сложения этих функций, можно получить:

$$V_{mm'} = q \sum_{i=1}^6 \left[A_{mm'} F_0(R_i) Y_0^{m-m'}(\vartheta_i, \varphi_i) + B_{mm'} F_2(R_i) Y_2^{m-m'}(\vartheta_i, \varphi_i) \right], \quad (5)$$

¹ Доложено на 4-м Всесоюзном совещании по кристаллохимии, Москва, 1961.

где

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

$$A_{mm'} = (-1)^m 6 \sqrt{\pi} C_{-mm'}^{110} C_{00}^{110},$$

$$B_{mm'} = (-1)^m (6 \sqrt{5\pi} / 25) C_{-mm'}^{112} C_{00}^{112},$$

а $C_{a^3}^{abc}$ — коэффициенты Клебша — Гордана [7].

Секулярное уравнение

$$\| V_{mm'} - \delta_{mm'} \varepsilon^{(1)} \| = 0, \quad m, m' = 1, 0, -1 \quad (6)$$

является алгебраическим уравнением третьего порядка. Его решение в общем виде затруднительно. Оно упрощается, если предположить, что искажение октаэдра в равновесной конфигурации является тетрагональным, то есть что лиганды остаются на трех взаимно перпендикулярных осях (но на произвольных расстояниях до центрального иона)². В этом предположении некоторые матричные элементы в (6) равны нулю и корни находятся непосредственно:

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_1^{(1)} &= V_{00} \\ \varepsilon_2^{(1)} &= V_{11} + V_{1-1} \\ \varepsilon_3^{(1)} &= V_{11} - V_{1-1} \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Мы видим, что в этом случае трехкратно вырожденный электронный p -терм под влиянием лигандов расщепляется на три уровня. Подстановка каждого из значений (7) в уравнения (2) позволяет получить искомые межатомные расстояния \vec{R}_{0l} .

Асимметричные конфигурации

Прежде всего можно показать, что положение лигандов на трех взаимно перпендикулярных осях соответствует минимуму любого из трех значений энергии (7). Другими словами, во всех трех состояниях равновесные углы равны (нумерация лигандов выбрана так, что противоположными являются пары 1—4, 2—5, 3—6):

$$\left. \begin{aligned} \varphi_{01} &= 0, \quad \varphi_{02} = \varphi_{03} = \varphi_{05} = \varphi_{06} = \pi/2, \quad \varphi_{04} = \pi; \\ \varphi_{02} &= 0, \quad \varphi_{03} = \pi/2, \quad \varphi_{05} = \pi, \quad \varphi_{06} = 3\pi/2. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

В системе (2), далее, остаются шесть уравнений для шести равновесных расстояний R_{0l} . Подставляя в них $\varepsilon^{(n)} = \varepsilon^{(1)}$, можно получить:

$$R_{01} = R_{04} > R_{02} = R_{03} = R_{05} = R_{06}. \quad (9)$$

Следовательно, равновесный октаэдр в этом случае является удлинненным (вытянутым) по диагонали 1—4. При этом оказывается, что $V_{1-1} = 0$ и оставшиеся два уровня энергии $\varepsilon_2^{(1)}$ и $\varepsilon_3^{(1)}$ совпадают, обра-

зая двукратно вырожденный Eg -терм, лежащий выше $\varepsilon_1^{(1)}$. Расщепление первоначального термина $\Delta E = \varepsilon_2^{(1)} - \varepsilon_1^{(1)}$ равно:

$$\Delta E = 1,2q[F_2(R_2) - F_2(R_1)]. \quad (10)$$

Совершенно аналогично подстановка в уравнения (2) значения $\varepsilon^{(n)} = \varepsilon_2^{(1)}$ приводит к тому же удлинненному равновесному октаэдру, только в отличие от предыдущего случая удлинненной окажется диагональ 2—5, а вырожденный Eg -терм образуется уровнями $\varepsilon_1^{(1)} = \varepsilon_3^{(1)}$. Точно также для состояния $\varepsilon_3^{(1)}$ удлинненной окажется диагональ 3—6, а $\varepsilon_1^{(1)} = \varepsilon_2^{(1)}$ образуют Eg -терм. Во всех трех случаях абсолютное значение расщепления одинаково.

Мы приходим к выводу, что в свободном комплексе имеются три эквивалентные равновесные конфигурации, соответствующие октаэдру, удлинненному (вытянутому) по одной из трех диагоналей.

Для количественной характеристики искажения октаэдра в равновесной конфигурации, как и в [2], введем величину $\xi = 2(R_{01} - R_{02})$ — разность длин двух (разных) диагоналей искаженного октаэдра. Считая ее достаточно малой, из уравнений (2) можно получить:

$$\xi = -(1,2q/K)F_2'(R_0) \quad (11)$$

для лигандов — точечных ионов и

$$\xi = (1,2\mu/K)F_2'(R_0) \quad (12)$$

для лигандов — точечных диполей с эффективным дипольным моментом μ .

В этих формулах штрихи означают производные, R_0 — среднее расстояние металл—лиганд, $K = M\omega^2$ — силовая константа для тетрагональных колебаний, M — масса лиганда, ω — частота тетрагональных колебаний типа Eg . Расщепление термов (10) через параметр ξ выражается формулой:

$$\Delta E = \frac{1}{2} K \xi^2. \quad (13)$$

Полученные формулы относятся непосредственно к электронной конфигурации центрального иона p^1 , но приведенные выше соображения о зависимости всех $\varepsilon^{(n)}$ от $\varepsilon^{(1)}$ позволяют распространить эти формулы на все случаи p^n , $n = 1, \dots, 6$. Для конфигурации p^2 $\varepsilon^{(2)}$ представляется через $-\varepsilon^{(1)}$, так что все корни (7) меняют знак. В этом случае, в отличие от случая p^1 , равновесные октаэдры окажутся укороченными (сплюснутыми) по одной диагонали. Для конфигурации p^4 результаты совершенно аналогичны случаю p^1 , а электронная конфигурация p^5 аналогична p^2 . Что же касается конфигураций p^0 , p^3 и p^6 , то они являются сферически симметричными и, как уже отмечалось, не дают асимметричных равновесных конфигураций.

Для оценки величины эффекта внутренней асимметрии в рассматриваемых системах мы провели численные расчеты для комплекса SeCl_5^{2-} в предположении, что центральный ион Se^{4+} находится в P -состоянии (конфигурация $(4s)(4p)$ поверх замкнутых оболочек). Такая электронная конфигурация иона в комплексе может оказаться предпочтительнее, чем $(4s)^2$, особенно если в связи с внутренней асимметрией она приводит к дальнейшему понижению энергии системы (аналогичный результат можно получить в предположении sp -гибридизации). Подстав-

² Помимо тетрагонального искажения октаэдра в принципе возможны равновесные конфигурации, в которых октаэдр искажен вдоль тригональных осей [8].

ля в формулы (11) и (13) известные значения параметров M , ω и R_0 ($q=1$), мы получим:

$$\left. \begin{aligned} \xi &= 0,35\text{Å} \\ \Delta E &= 4900 \text{ см}^{-1} \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Мы видим, что эти величины довольно существенны, так что учет возможной внутренней асимметрии в системах с незаполненной p -оболочкой и ее влияния на стереохимию и другие физико-химические свойства нам представляется актуальным.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Б. Берсукер, ДАН СССР, 132, 587 (1960)
2. И. Б. Берсукер, Ж. структурн. химии, 2, 350 (1961).
3. И. Б. Берсукер, Ж. структурн. химии, 2, 734 (1961)
4. И. Б. Берсукер, Ж. структурн. химии, 3, 64 (1962)
5. А. В. Аблов и И. Б. Берсукер, Химическая связь в комплексных соединениях, Кишинев, изд-во «Штиинца», 1962.
6. И. Б. Берсукер, Ж. структурн. химии, 3, 563 (1962).
7. A. Simon, ORNL — 1718 (1954) (русский перевод в книге «Деформация атомных ядер», ИЛ, 1958).
8. U. Opik, M. H. L. Pryce, Proc. Roy. Soc., A 238, 425 (1957).

И. Б. БЕРСУКЕР, Ю. Г. ТИТОВА

ДЕСПРЕ СИМЕТРИЯ КООРДИНАРИИ ЛИГАНЗИЛОР ЫН ЖУРУЛ ИОНУЛУЙ ЧЕНТРАЛ КУ p -ОРБИТЕЛЕ НЕКОМПЛЕКТЕ

Резумат

Се студиязэ комплекший октаедричь ай металелор транзитиве де типул АВ₆, ла каре ионул чентрал аре p -орбитэ некомплектэ. Калкулеле се ефектуязэ конформ теорией кымпулуй кристалик прин метода пропусэ май ынаинте пентру конфигурация електронилор d^n .

Се аратэ, кэ конфигурация екилибратэ а лиганзилор кореспунде октаедрулуй тетрагонал десфигурат ку о диагоналэ май лунгэ орь май скуртэ декыт челелалте доуэ. Сынт дедусе формулеле пентру диференца а доуэ диагонале — характеристика кантитативэ а асиметрией интерне, прекум ши пентру дескомпунеря нивелурилор кореспунзэтоаре ΔE .

Се студиязэ тоате казуриле конфигурациилор p^n ($n=1, 2, 3, 4, 5, 6$). Сынт ефектуате калкулеле нумериче пентру SeCl_6^{2-} , реешинд дин пресупунеря, кэ ионул чентрал Se^{4+} аре конфигурация електроникэ sp .

Мэрия асиметрией интерне с'а доведит а фи егалэ $\xi = 0,35 \text{ Å}$, яр а дескомпунерий $\Delta E = 4900 \text{ см}^{-1}$.

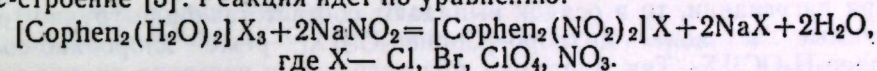
Д. М. ПАЛАДЕ

ПРОДУКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИАКВОДИФЕНАНТРОЛИН-КОБАЛЬТИ-КОМПЛЕКСОВ С НЕКОТОРЫМИ СОЛЯМИ Me^IX

В опубликованных работах [1, 2] показано, что соли диакводифенантролинкобальта легко могут быть получены при добавлении к концентрированному водному раствору гидроксида дигидроксодифенантролинкобальта $[\text{Cophen}_2(\text{OH})_2]\text{OH}^*$ избытка соответствующих кислот (HCl , HBr , HNO_3 , HClO_4 , H_2SO_4). Изучением спектров поглощения диакво-солей было установлено, что они имеют *цис*-строение и в водном растворе не изменяют свою пространственную конфигурацию [3].

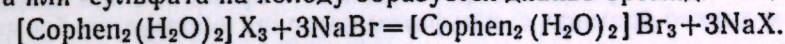
В настоящей работе нами изучались продукты реакций взаимодействия на холоду и при нагревании диакво-солей с различными солями Me^IX .

При действии нитрита натрия на водные растворы диакво-солей как на холоду, так и при нагревании образуются желтые кристаллические осадки солей динитродифенантролинкобальта, которым мы приписываем *цис*-строение [3]. Реакция идет по уравнению:

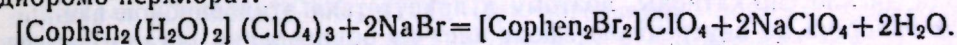


Действие роданида аммония на водный раствор диакво-солей приводит к образованию красно-оранжевого осадка диакво-роданида $[\text{Cophen}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NCS})_3$, который при высушивании между листами фильтровальной бумаги быстро превращается в красно-бурый порошок дороданороданида $[\text{Cophen}_2(\text{NCS})_2]\text{NCS}$. Если же роданидом аммония действовать на горячий раствор диакво-солей, то сразу же выпадает осадок трудно растворимая в воде соль дородано-роданид.

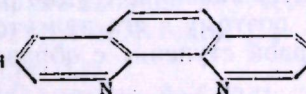
В зависимости от условий проведения реакции и внешнего аниона диакво-соли продукты, получающиеся при действии бромида натрия на раствор диакво-солей, бывают различны. Так, при добавлении избытка бромида натрия к концентрированному раствору диакво-хлорида, -перхлората или -сульфата на холоду образуется диакво-бромид:



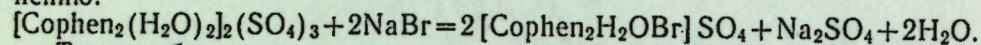
Если же реакцию проводить при нагревании, то в зависимости от внешнего аниона диакво-соли получают различные продукты реакции. Так, при действии на диакво-хлорид выпадает трудно растворимая в воде соль бромид дибромодифенантролинкобальта согласно уравнению: $[\text{Cophen}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3 + 3\text{NaBr} = [\text{Cophen}_2\text{Br}_2]\text{Br} + 3\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$. В случае диакво-перхлората получается более трудно растворимая в воде соль дибромо-перхлорат:



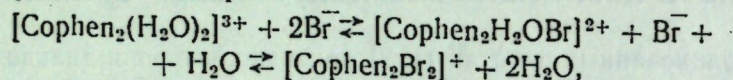
* phen — 1,10-фенантролин



При добавлении большого избытка бромида натрия к диакво-нитрату образуется смесь дибромо-нитрата $[\text{Cophen}_2\text{Br}_2]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и дибромо-бромида $[\text{Cophen}_2\text{Br}_2]\text{Br} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Если же действовать небольшим избытком бромида натрия, образуется только дибромо-нитрат. При действии же бромида натрия на диакво-сульфат образуется трудно растворимая в воде соль сульфат бромодиаквофенантролинкобальта согласно уравнению:



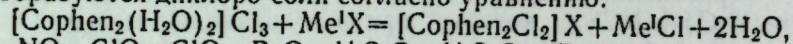
Так как бромид-, перхлорат- и нитрат-ионы образуют наиболее трудно растворимые соли с дибромо-катионом, который в виде трудно растворимой соли уводится из имеющего места в растворе равновесия между диакво-, бромодиакво- и дибромо-катионами



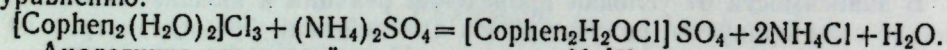
реакция в этих случаях практически полностью протекает в сторону образования дибромо-солей. Сульфат-ион образует наиболее трудно растворимую в воде соль с бромодиакво-ионом, поэтому в присутствии сульфат-ионов реакция внедрения брома во внутреннюю координационную сферу практически останавливается на первой ступени с образованием бромодиакво-сульфата.

Если действовать на раствор диакво-хлорида на холоду солями Me^1X , где X—анионы, обладающие малой способностью вхождения во внутреннюю координационную сферу, то образуются осадки соответствующих диакво-солей $[\text{Cophen}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{X}_3$, где X— NO_3 , ClO_4 , $1/2\text{SO}_4$ и т. д. согласно уравнению: $[\text{Cophen}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3 + 3\text{NaX} = [\text{Cophen}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{X}_3 + 3\text{NaCl}$.

Если же действовать теми же солями Me^1X на раствор диакво-хлорида при нагревании, то в осадок выпадают соответствующие трудно растворимые в воде дихлоро- $[\text{Cophen}_2\text{Cl}_2]\text{X}$, реже хлороакво-соли $[\text{Cophen}_2\text{H}_2\text{OCl}]\text{X}_2$. Так, например, при нагревании раствора диакво-хлорида с нитратом, перхлоратом, дитионатом натрия и другими солями Me^1X образуются дихлоро-соли согласно уравнению:

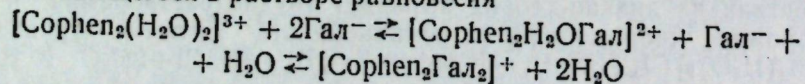


где X— NO_3 , ClO_4 , ClO_3 , BrO_3 , $1/2\text{S}_2\text{O}_6$, $1/2\text{S}_2\text{O}_8$. Причем дихлоро-нитрат, -перхлорат, -хлорат и -бромат имеют фиолетовую окраску, в то время как -дитионат и -персульфат — серовато-зеленую. При нагревании же диакво-хлорида с сульфатом аммония образуется хлороакво-сульфат по уравнению:



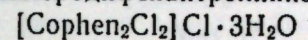
Аналогично взаимодействует с солями Me^1X и диакво-бромид. При нагревании раствора последнего с нитратом или перхлоратом натрия образуются соответствующие дибромо-соли, в то время как при нагревании раствора диакво-бромида с сульфатом аммония образуется бромодиакво-сульфат.

Как в случае диакво-хлорида, так и в случае диакво-бромида из устанавливающегося в растворе равновесия



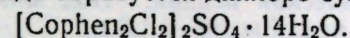
большинство анионов связывают в наиболее трудно растворимые в воде соли дигалогено-катионы, поэтому в присутствии этих анионов внедрение галогена во внутреннюю сферу идет до образования дигалогено-солей. Сульфат-ион же образует наиболее трудно растворимую в воде соль с галогеноакво-катионами, поэтому в его присутствии внедрение галогена останавливается на первой ступени с образованием галогеноакво-сульфата.

Дихлоро-соли, образующиеся при действии солей Me^1X на диакво-хлорид, легко могут быть получены осаждением концентрированного водного раствора хлорида дихлородифенантролинкобальта



соответствующими солями. Дибромо-перхлорат и -нитрат могут быть получены при осаждении спиртового раствора дибромо-бромида соответствующими кислотами.

При добавлении сульфата аммония к концентрированному водному раствору дихлоро-хлорида образуется дихлоро-сульфат



Если же реакцию вести при нагревании, то в осадок выпадает хлороакво-сульфат. Аналогично взаимодействует с сульфатом аммония при нагревании и дибромо-бромид, с той лишь разницей, что образование бромодиакво-сульфата протекает гораздо быстрее образования хлороакво-сульфата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соли дихлородифенантролинкобальта

Хлорат $[\text{Cophen}_2\text{Cl}_2]\text{ClO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. 1 г диакво-хлорида $[\text{Cophen}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 0,5 г хлората калия растворяют в 10 мл воды. Раствор нагревают на кипящей водяной бане в течение 5—7 минут. При этом образуется фиолетовый осадок. Под микроскопом кристаллы имеют форму длинных иголок. Выход — 0,7 г.

Найдено %: Co 9,30; 9,28; Cl_{компл} 11,04.

Для $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{Cl}_2]\text{ClO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ вычислено %: Co 9,39; Cl_{компл} 11,29.

Дихлоро-хлорат может быть получен также осаждением концентрированного водного раствора дихлоро-хлорида хлоратом калия. 1 г мелко растертого в ступке хлорида $[\text{Cophen}_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 75—80 мл воды и к профильтрованному фиолетовому раствору добавляют избыток хлората калия. При тщательном перемешивании выпадает фиолетовый осадок. Выход — 0,4 г.

Найдено %: Co 9,27; 9,25.

Бромат $[\text{Cophen}_2\text{Cl}_2]\text{BrO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. 1 г диакво-хлорида и 1 г бромата натрия растворяют в 20 мл воды. Раствор нагревают на кипящей водяной бане в течение 40—50 минут, время от времени доливая понемногу воды. Выпадает фиолетовый мелкокристаллический осадок. Выход — 0,6 г.

Найдено %: Co 8,85; 8,73; Cl 10,62; 10,77.

Для $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{Cl}_2]\text{BrO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ вычислено %: Co 8,76; Cl 10,54.

Дихлоро-бромат может быть получен также путем осаждения раствора дихлоро-хлорида кристаллическим броматом натрия. Из 1 г хлорида получено 0,6 г бромата.

Найдено %: Co 8,80; Cl 10,48; 10,73.

Нитрат $[\text{Cophen}_2\text{Cl}_2]\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. При нагревании водного раствора диакво-хлорида с нитратом натрия образуется фиолетовый осадок дихлоро-нитрата. Из 1 г диакво-хлорида получено 0,7 г нитрата. Дихлоро-нитрат ранее был получен другим методом [1].

Найдено %: Co 9,37; Cl 11,16; 11,27.

Для $[\text{Cophen}_2\text{Cl}_2]\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ вычислено %: Co 9,44; Cl 11,36.

Перхлорат $[\text{Co}(\text{phen}_2\text{Cl}_2)\text{ClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$. Получен аналогично предыдущему. Из 1 г диакво-хлорида получено 0,8 г дихлоро-перхлората. Дихлоро-перхлорат ранее был получен другим методом [1].

Найдено %: Co 9,14; Cl_{компл} 11,21; 11,00.

Для $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{Cl}_2]\text{ClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ вычислено %: Co 9,16; Cl_{компл} 11,02.

Сульфат $[\text{Co}(\text{phen}_2\text{Cl}_2)_2\text{SO}_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}]$. 2 г дихлоро-хлорида растворяют при слабом нагревании в 50 мл 80% спирта. К горячему раствору приливают по каплям концентрированную серную кислоту. Выпадает зеленовато-серый кристаллический осадок. Под микроскопом кристаллы имеют форму тоненьких игл. Выход — 1,8 г.

Найдено %: Co 8,69; 8,94; Cl 10,61; 10,60; N 8,06.

Для $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{Cl}_2]_2\text{SO}_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ вычислено %: Co 8,88; Cl 10,70; N 8,43.

Сульфат получается и при осаждении водного раствора хлорида серной кислотой. Только в этом случае выход несколько меньше.

Найдено %: Co 8,94.

Дихлоро-сульфат довольно хорошо растворяется в воде и не растворяется в спирте. Водный раствор сульфата имеет фиолетовую окраску.

Дитионат $[\text{Co}(\text{phen}_2\text{Cl}_2)_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$. К 1 г диакво-хлорида и 0,7—0,8 г дитионата натрия приливают 10—12 мл воды. Полученный раствор нагревают на водяной бане, при этом начинает осажаться зеленовато-серый кристаллический осадок. Выход — 0,6 г.

Найдено %: Co 10,04; 10,07; Cl 11,71; 11,74.

Для $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{Cl}_2]_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ вычислено %: Co 10,01; Cl 12,05.

Дихлоро-дитионат может быть получен также путем осаждения раствора дихлоро-хлорида дитионатом натрия. Из 1 г дихлоро-хлорида, растворенного в 75—80 мл воды, получено при добавлении избытка кристаллического дитионата натрия 0,8 г дихлоро-дитионата.

Найдено %: Co 10,08; Cl 11,85.

Персульфат $[\text{Co}(\text{phen}_2\text{Cl}_2)_2\text{S}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$. Получен при нагревании концентрированного водного раствора диакво-хлорида с персульфатом калия. Серовато-зеленый кристаллический осадок. Из 1 г диакво-хлорида получено 0,4 г дихлоро-персульфата.

Найдено %: Co 9,41; Cl 11,01.

Для $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{Cl}_2]_2\text{S}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ вычислено %: Co 9,47; Cl 11,39.

Дихлоро-персульфат может быть получен также путем осаждения раствора дихлоро-хлорида персульфатом калия. Из 1 г дихлоро-хлорида получено 0,8 г персульфата.

Найдено %: Co 9,52.

Соли дибромодифенантролинкобальта

Перхлорат $[\text{Co}(\text{phen}_2\text{Br}_2)\text{ClO}_4 \cdot 2 \text{ г диакво-перхлората } [\text{Co}(\text{phen}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}, 2 \text{ г бромиды натрия и 2 г перхлората натрия растворяют в 60 мл воды. При нагревании раствора на водяной бане цвет его из красного переходит в красно-коричневый и начинается осаждение очень мелких коричневых кристаллов. Выход 85% от теории.$

Найдено %: Co 8,67; 8,76; Br 23,41; 23,70.

Для $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{Br}_2]\text{ClO}_4$ вычислено %: Co 8,68; Br 23,53.

Дибромо-перхлорат очень плохо растворим в воде и лишь немного лучше в спирте.

Дибромо-перхлорат может быть получен также осаждением концентрированного спиртового раствора дибромо-бромиды хлорной кислотой.

Найдено %: Co 8,71.

Дибромо-перхлорат получается и при нагревании раствора диакво-бромиды $[\text{Co}(\text{phen}_2(\text{H}_2\text{O})_2)\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ с перхлоратом натрия. Выпадает коричневый кристаллический осадок. Выход — 75% от теории.

Найдено %: Co 8,61.

Нитрат $[\text{Co}(\text{phen}_2\text{Br}_2)\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 1 г диакво-бромиды $[\text{Co}(\text{phen}_2(\text{H}_2\text{O})_2)\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$

растворяют в 15 мл воды. К красно-оранжевому раствору добавляют 0,7—0,8 г нитрата натрия и нагревают на водяной бане. Постепенно окраска раствора изменяется в красно-коричневую, и начинается осаждение мелких коричневых кристаллов. Выход — 0,8 г.

Найдено %: Co 8,30; 8,39; Br 22,98; 22,80.

Для $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{Br}_2]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ вычислено %: Co 8,48; Br 22,98.

Дибромо-нитрат может быть получен также путем осаждения спиртового раствора дибромо-бромиды азотной кислотой. Выход почти количественный. Дибромо-нитрат ранее был получен другим методом [3].

Найдено %: Co 8,47; Br 22,85.

Соли галогеноакводифенантролинкобальта

Хлороакво-сульфат $[\text{Co}(\text{phen}_2\text{H}_2\text{OCl})\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$. К 2 г дихлоро-хлорида $[\text{Co}(\text{phen}_2\text{Cl}_2)\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ и 2,5 г сульфата аммония приливают 30 мл воды. Колбу со смесью нагревают с обратным холодильником на кипящей водяной бане. При этом образовавшийся вначале серо-зеленый осадок дихлоро-сульфата переходит в раствор. При дальнейшем нагревании цвет раствора из фиолетово-красного переходит в темно-красный. Спустя 40 минут с момента начала нагревания раствора на водяной бане начинает образовываться мелко-кристаллический светло-фиолетово-красный осадок хлороакво-сульфата. При дальнейшем нагревании количество выпавшего осадка увеличивается, а цвет раствора становится светло-красным. Реакция длится около 1,5 часа. Сразу же осадок отделяют от раствора, хорошо промывают на фильтре водой, затем спиртом, эфиром и сушат на воздухе. Выход — 1,4 г. Под микроскопом кристаллы имеют форму иголок. Хлороакво-сульфат плохо растворяется в воде и в спирте.

Найдено %: Co 9,36; 9,39; Cl 5,71; 5,77.

Для $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{H}_2\text{OCl}]\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ вычислено %: Co 9,46; Cl 5,69.

Хлороакво-сульфат получается и в том случае, если исходить не из дихлоро-хлорида $[\text{Co}(\text{phen}_2\text{Cl}_2)\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$, а из дихлоро-сульфата $[\text{Co}(\text{phen}_2\text{Cl}_2)_2\text{SO}_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}]$.

Найдено %: Co 9,36; Cl 5,77.

Хлороакво-сульфат может быть получен также путем нагревания раствора диакво-хлорида с сульфатом аммония. С этой целью растворяют 2 г диакво-хлорида $[\text{Co}(\text{phen}_2(\text{H}_2\text{O})_2)\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ и 4 г сульфата аммония в 20 мл горячей воды. Раствор нагревают на кипящей водяной

бане в течение 1,5—2 часов с обратным холодильником. Не охлаждая полученную смесь, отделяют осадок от раствора. Выход — 1,2 г.

Найдено %: Co 9,42; Cl 5,55.

Нагревание раствора диакво-сульфата с хлоридом натрия также приводит к образованию хлороакво-сульфата.

Найдено %: Co 9,50; Cl 5,70.

Бромоакво-сульфат $[\text{Co}(\text{phen}_2\text{H}_2\text{OBr})\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$. К 1,5 г бромида дибромодифенантролинкобальта $[\text{Co}(\text{phen}_2\text{Br}_2)\text{Br} \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ и 2 г сульфата аммония приливают 25 мл воды. При нагревании смеси на кипящей водяной бане цвет раствора становится коричнево-красный и еще до окончания растворения всего дибromo-бромида начинается образование светло-фиолетово-красного кристаллического осадка. Спустя 15—20 минут с момента начала нагревания смеси на водяной бане весь коричневый осадок превращается в светло-фиолетово-красный осадок бромоакво-сульфата. Кристаллы хорошо промывают на фильтре водой, затем несколько раз спиртом (в спирте хорошо растворяются возможные примеси дибromo-бромида), затем эфиром и сушат на воздухе. Выход — 0,9 г.

Найдено %: Co 8,86; 8,80; Br 12,25; 12,35.

Для $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{H}_2\text{OBr}]\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ вычислено %: Co 8, 83; Br 11,97.

Бромоакво-сульфат легко может быть получен путем нагревания раствора диакво-бромида $[\text{Co}(\text{phen}_2(\text{H}_2\text{O})_2)\text{Br}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ и сульфата аммония. Реакция заканчивается в течение 10—15 минут.

Найдено %: Co 8,75; Br 11,90.

Бромоакво-сульфат получается и в том случае, если нагревать диакво-сульфат $[\text{Co}(\text{phen}_2(\text{H}_2\text{O})_2)_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}]$ с небольшим избытком бромида калия.

Найдено %: Co 8,73.

Соли *цис*-динитродифенантролинкобальта

Хлорид $[\text{Co}(\text{phen}_2(\text{NO}_2)_2)\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$. При добавлении к теплomu раствору диакво-хлорида нитрита натрия цвет раствора становится желтым и выпадает желтый кристаллический осадок. Вещество перекристаллизовывают из горячей воды. Для анализа было взято промытое спиртом, эфиром и высушенное на воздухе вещество.

Найдено %: Co 9,72; N 13,75.

Для $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ вычислено %: Co 9,81; N 13,99.

Динитро-хлорид получается и при нагревании дихлоро-хлорида с небольшим избытком нитрита натрия. Был проведен анализ перекристаллизованного продукта.

Найдено %: Co 9,75.

Бромид $[\text{Co}(\text{phen}_2(\text{NO}_2)_2)\text{Br} \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$. При добавлении к теплomu раствору диакво-бромида $[\text{Co}(\text{phen}_2(\text{H}_2\text{O})_2)\text{Br}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ нитрита натрия образуется желтый кристаллический осадок динитро-бромида. Вещество перекристаллизовывают из горячей воды, к которой добавлено небольшое количество бромида натрия. Осадок промыт спиртом, эфиром и высушен на воздухе.

Найдено %: Co 9,10; 9,21; N 12,79.

Для $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{NO}_2)_2]\text{Br} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ вычислено %: Co 9,13; N 13,02.

Динитро-бромид может быть получен также при нагревании смеси дибromo-бромида $[\text{Co}(\text{phen}_2\text{Br}_2)\text{Br} \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ и нитрита натрия. Продукт перекристаллизовывают, как описано выше.

Найдено %: Co 9,17.

Перхлорат $[\text{Co}(\text{phen}_2(\text{NO}_2)_2)\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$. Получен при действии нитрита натрия на диакво-перхлорат. Вещество перекристаллизовывают из горячей воды, к которой добавлено небольшое количество перхлората натрия.

Найдено %: Co 9,33; 9,51; N 13,69.

Для $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{NO}_2)_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ вычислено %: Co 9,37; N 13,37.

Роданид диронодифенантролинкобальта $[\text{Co}(\text{phen}_2(\text{NCS})_2)\text{NCS}]$. 1,5 г диакво-хлорида растворяют в 30 мл воды и к красному раствору добавляют небольшой избыток роданида аммония. Сразу же образуется красно-оранжевый кристаллический осадок диакво-роданида. Вещество переносят на стеклянный фильтр и промывают небольшими порциями холодной воды. Уже при высушивании между листами фильтровальной бумаги оно быстро превращается в красно-бурый порошок дироно-роданида.

Если действовать роданидом аммония на горячий раствор диакво-хлорида, сразу же образуется дироно-роданид. Вещество промывают на фильтре водой, спиртом и эфиром. Для анализа было взято вещество, высушенное над хлористым кальцием. Дироно-роданид ранее был получен другим методом [1].

Найдено %: Co 9,88; NCS 9,69; 9,86.

Для $[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{NCS})_2]\text{NCS}$ вычислено %: Co 9,93; NCS 9,78.

ВЫВОДЫ

1. Выделены в кристаллическом состоянии и проанализированы соли, получающиеся в результате взаимодействия на холоду и при нагревании диакводифенантролинкобальти-комплексов с бромидом, нитратом, перхлоратом и нитритом натрия, хлоратом и персульфатом калия, роданидом и сульфатом аммония.

2. Установлено, что при нагревании растворов диакво-галогенидов с солями Me^1X , где $\text{X} = \text{NO}_3, \text{ClO}_4, \text{ClO}_3, \text{BrO}_3, \frac{1}{2}\text{S}_2\text{O}_6, \frac{1}{2}\text{S}_2\text{O}_8$, образуются соответствующие дигалогено-соли, в то время как при нагревании с сульфатом аммония получают галогеноакво-соли.

3. Показано, что галогеноакво-соли получают и в случае нагревания соответствующих дигалогено-солей с сульфатом аммония.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Аблов, Ж. неорган. химии, 6, 309 (1961).
2. А. В. Аблов, Д. М. Паладе, Ж. неорган. химии, 6, 1110 (1961).
3. А. В. Аблов, Д. М. Паладе, Ж. неорган. химии, 6, 601 (1961).

Д. М. ПАЛАДЕ

ПРОДУШИИ ИНТЕРАКЦИУНИИ КОМПЛЕКШИЛОР
ДИАКВОДИФЕНАНТРОЛИНКОБАЛТ КУ УНЕЛЕ СЭРУРЬ $Me^I X$

Резумат

Ау фост препарате ши анализате сэруриле, каре се примеск ла интеракциуна ла рече ши ынкэлзире динтре комплексий диакводифенантролинкобалт (III) $[CoHep_2(H_2O)_2]X_3$ ку бромурэ, нитрат, перхлорат ши нитрит де содну; клорат ши персулфат де потасну; сулфочнанурэ ши сулфат де амониу. С'а стабилит, кэ ла ынкэлзиря солуциилор халоженизилор диакводифенантролинкобалт (III) $[CoHep_2(H_2O)_2]X_3$ ($X—Cl, Br$) ку сэруриле $Me^I X$, унде $X—NO_3, ClO_4, ClO_3, BrO_3, \frac{1}{2}S_2O_6, \frac{1}{2}S_2O_8$ се формязэ сэруриле дихаложенодифенантролинкобалт (III) кореспунзэ-тоаре $[CoHep_2Xал_2]X$, ын тимп че ла ынкэлзире ку сулфатул де амониу се обцин сэруриле халоженоакводифенантролинкобалт (III) $[CoHep_2H_2OXал]SO_4$. Сэруриле халоженоакво-се капэтэ, деасеменя, ши ын казул ынкэлзирий сэрурилор дихаложенодифенантролинкобалта (III) ку сулфатул де амониу.

Л. С. КОПАНСКАЯ, Ю. С. ЛЯЛИКОВ

ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ
ИНДИЙ — СУРЬМА—ТЕЛЛУР

Получение новых полупроводниковых материалов с новыми характеристиками, а также анализ этих материалов — это задачи современной полупроводниковой химии. Естественно, что синтезирование новых полупроводниковых материалов вызывает необходимость разработки новых методов их химического анализа.

В настоящей работе излагаются результаты проведенных нами аналитических определений бинарных и тройных полупроводниковых сплавов, в состав которых в различных пропорциях входят индий, сурьма и теллур.

Определяя теллур и сурьму обычными химическими методами, то есть титрованием, в основе которого лежат окислительно-восстановительные реакции, мы столкнулись с таким явлением, как большая величина индикаторной ошибки, которая в отдельных определениях составляла 10—25% рабочего раствора, расходуемого на определение. Поэтому целесообразно было разработать колориметрический метод определения компонентов, входящих в состав полупроводникового сплава.

До настоящего времени разработан целый ряд методов колориметрического определения исследуемых компонентов в различных объектах. Это в первую очередь пиридин-йодидный метод, в основе которого лежит образование окрашенного комплекса с сурьмой. В нашей работе после переведения сплава в раствор, что осуществлялось сплавлением с бисульфатом калия и последующим растворением в смеси кислот серной и соляной, раствор содержит избыток хлор-ионов, что делает непригодным пиридин-йодидный метод определения сурьмы [1], так как хлорид-ионы ослабляют окраску образующегося комплекса, кроме того, пиридин осаждает теллур. Все это делает пиридин-йодидный метод непригодным для определения Sb в исследуемой системе.

Сплав, переведенный в раствор, содержит трехвалентный индий, трехвалентную сурьму и четырехвалентный теллур. Метод определения сурьмы по Лурье с метиловым фиолетовым [2] требует предварительного окисления сурьмы до пятивалентной. Однако окислитель, введенный в систему, может частично окислить и теллур. Чаще всего для определения сурьмы в сплавах используют йодидный метод [3], в основе которого лежит образование йодисто-сурьмяного комплекса.

Колориметрическое определение теллура, связанное с его восстановлением двуххлористым оловом до элементарного состояния, приводит к образованию нестабильного коллоида [4], что вызывает необходимость введения защитного коллоида.

А. Йилек [5] и др. предложили метод разделения и колориметрического определения селена и теллура с тиомочевинной, который был несколько видоизменен В. П. Гладышевым [6].

Целый ряд колориметрических методов определения индия требует предварительного отделения его. Так, определение индия с помощью кобальтгексаммина [7], с которым индий образует осадок, растворимый затем в горячей воде, связано с отделением индия. Определению индия осаждением сероводородом в виде сульфида индия, который в присутствии защитного коллоида образует золотисто-желтый раствор, мешают все осаждающиеся сероводородом элементы. Ошибка определения достигает 20%. Определению индия с 8-оксихинолином в хлороформе [8] мешает теллур. Определение индия с дифенилкарбазоном с использованием солянокислого-пиридинового буфера приводит к осаждению теллура пиридином.

Для определения сурьмы в сплавах полупроводников нами использована реакция трехвалентной сурьмы с йодистым калием в кислой среде. При применении йодидного метода в раствор йодистого калия вводят различные восстановители — гидразин, аскорбиновую кислоту, тиомочевину, которые предупреждают выделение свободного йода, то есть предупреждают йодистый калий от разложения, стабилизируют окраску йодисто-сурьмяного комплекса.

Мы пользовались раствором 10% йодистого калия, содержащим 2% аскорбиновой кислоты. Однако присутствующий в растворе четырехвалентный теллур окисляет йодистый калий до свободного йода. Поэтому мы воспользовались другим восстановителем — тиомочевинной. Был приготовлен раствор йодистого калия, содержащий 10% тиомочевинны. Высокое содержание тиомочевинны в растворе йодистого калия вызвано тем, что этот же раствор затем был использован для определения теллура. Мы пользовались раствором 10% тиомочевинны в соляной кислоте (1:5). Теллур образует с тиомочевинной комплексное соединение желтого цвета. Так же как и реакцию образования йодисто-сурьмяного комплекса, реакцию образования комплекса теллура с тиомочевинной мы проводили в серной кислоте (1:4). Однако, проводя определение сурьмы и теллура при совместном содержании, мы получали завышенные результаты для теллура и заниженные для сурьмы. Мы не учли того, что сурьма обладает способностью давать комплексное соединение желтого цвета с тиомочевинной. Таким образом, определяя теллур, мы фактически измеряли экстинкцию всего теллура и частично сурьмы. Задача состояла в том, чтобы связать сурьму в бесцветный комплекс более прочный, чем комплекс сурьмы с тиомочевинной. С этой целью был использован 4% раствор фтористого натрия. Колориметрирование проводилось на фотоколориметре ФЭКН-57.

Разработанная методика определения сурьмы и теллура сводится к следующему:

- теллур определяется с помощью 10% тиомочевинны;
- с помощью йодистого калия, содержащего 10% тиомочевинны, определяется суммарное содержание сурьмы и теллура;
- по разности оптических плотностей определяется сурьма.

По стандартному раствору соли трехвалентной сурьмы строят калибровочный график зависимости оптической плотности желтого йодисто-сурьмяного комплекса от содержания сурьмы в растворе в пределах 0,01—0,07 мг/мл.

Для теллура строят две калибровочные кривые (рис. 1). Одна кривая зависимости оптической плотности раствора желтого комплекса теллура с тиомочевинной от содержания теллура. Кривая построена в

присутствии 1,5 мл 4% NaF в пределах 0,03—0,15 мг/мл и вторая кривая для того же комплекса, но в отсутствии фтористого натрия в тех же пределах. Интенсивность окраски получающихся комплексов в сильной степени зависит от кислотности раствора, поэтому разбавление раствора за счет добавления фтористого натрия приводит к несовпадению этих двух кривых, образующих некоторый угол наклона. Практически анализ осуществляется следующим образом.

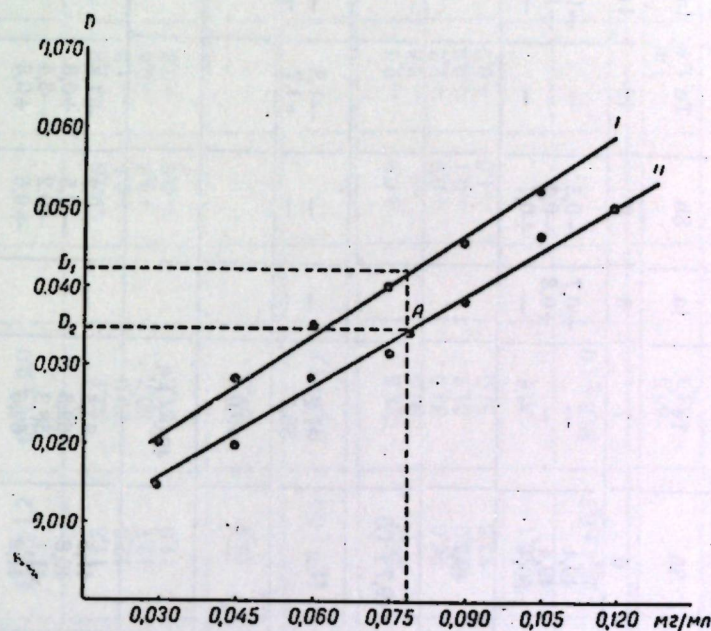


Рис. 1. Калибровочные кривые зависимости оптической плотности раствора тиомочевинного комплекса теллура от содержания теллура в растворе:
I — в присутствии 1,5 мл 4% NaF; II — в отсутствии фтористого натрия

Полупроводниковые сплавы (с которыми мы работали), в состав которых входят сурьма и теллур, очень хрупкие и легко растираются в порошок. 10 мг такого порошка переводят в растворимое состояние методом, ранее нами описанным [9].

Отбирая аликвотную часть 0,3 мл, помещают ее в мерную колбу на 10 мл, добавляют 1,5 мл 4% NaF, хорошо взбалтывают, затем добавляют 1 мл 10% тиомочевинны в HCl (1:5). Доводят до метки серной кислотой (1:4), хорошо перемешивают и переливают в кювету фотоколориметра. Замер оптической плотности желтого комплекса теллура с тиомочевинной производился в кюветах с рабочей длиной 10,076 мм с синим светофильтром № 3, при длине волны 453 мμ.

Замеряя величину оптической плотности (D_1) по кривой I (рис. 1), находим содержание теллура в сплаве.

Для определения сурьмы вновь отбираем аликвотную часть раствора 0,3 мл, помещаем в мерную колбочку на 10 мл. Сюда приливаем 1 мл 10% йодистого калия, содержащего 10% тиомочевинны в HCl (1:5). Доводим до метки серной кислотой (1:4). Здесь тиомочевина выполняет двойную роль. С одной стороны, она восстанавливает J_2 , с другой — служит для образования комплекса с теллуром. Йодистый калий при

этом образует с сурьмой йодисто-сурьмяный комплекс. Замеряя оптическую плотность (D_3) желтого раствора со светофильтром № 3 в кювете с рабочей длиной 10,076 мм, мы находим суммарное содержание сурьмы и теллура в сплаве. Определив по кривой I (D_1) содержание теллура в сплаве, находим точку A на кривой II, отвечающую определяемому содержанию теллура. Затем, проведя прямую параллельную оси абсцисс, находим на оси ординат значение оптической плотности (D_2), соответствующее величине окраски комплекса теллура с тиомочевинной в отсутствии фтористого натрия. Вычитая D_2 из значения оптической плотности, отвечающей суммарному содержанию сурьмы и теллура D_3 , находим: $D_4 = D_3 - D_2$. D_4 — величина оптической плотности, соответствующая содержанию сурьмы в сплаве, которое мы находим по калибровочной кривой, построенной по стандартному раствору трехвалентной сурьмы с йодистым калием.

Для определения индия использована цветная реакция с реагентом арсеназо. Этот комплекс индия с арсеназо имеет в растворе фиолетовое окрашивание, интенсивность которого сильно зависит от pH раствора.

С помощью 25% уротропина pH раствора доводится до 4,8, прибавляется арсеназо и раствор колориметрируется на фотоколориметре ФЭКН-57 при светофильтре № 7 (оранжево-желтый).

Как показали проведенные исследования, определение индия в присутствии сурьмы указанным методом дает вполне удовлетворительные результаты. Определить индий в сплавах в присутствии теллура нам не удалось вследствие того, что в присутствии теллура мы не получаем характерного для индия окрашивания и экстинкция раствора значительно снижена. Так, индий может быть определен данным методом только в сплавах, содержащих сурьму. Таким образом, разработанный метод анализа позволяет проводить определение сурьмы и теллура в присутствии индия и индия в присутствии сурьмы. Нами анализировались бинарные и тройные полупроводниковые сплавы. Результаты определения приведены в табл. 1. Анализ полученных данных позволяет сделать следующее заключение:

1. Ошибка каждого определения не превышает утроенной средней ошибки, что свидетельствует об отсутствии «промахов» в определении.
2. Отрицательные и положительные отклонения в определении равномерно распределяются, что свидетельствует об удовлетворительной точности метода.

Так как анализируемые сплавы, растертые в порошок, характеризуются неоднородностью, наличием отдельных включений, то при взятии небольших навесок расхождения в параллельных определениях могут быть результатом неоднородности сплавов. Так как трудно утверждать о достоверности состава того или иного сплава, то результаты колориметрических определений целесообразно сравнивать не с теоретическими, а с данными, полученными объемными методами.

ВЫВОДЫ

Разработан метод колориметрического определения сурьмы и теллура в полупроводниковых сплавах без их предварительного разделения. Метод прост и непродолжителен. Установлено, что определение сурьмы и теллура возможно в присутствии индия. Показана возможность определения индия с помощью реагента арсеназо в присутствии сурьмы.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. G. Clarke, Analyst, 53, 373 (1928).
2. Ю. Ю. Лурье, Н. А. Филиппова, Зав. лаб., 7, 771, 1953.
3. Fanchon M. L., J., pharm., chim., (8) 25, 537 (1937).
4. В. К. Земмель, Зав. лаб., 5, 1433 (1936).
5. Jilek A., Vrestál J., Chem. Zvesti, 10, 110 (1956).
6. В. П. Гладышев, Зав. лаб., 3, 275, 1958.
7. Isimori T., Ueno K., Japan Analyst. 5, № 6, 329—331 (1956).
8. А. И. Бусев, Аналитическая химия индия, М., Изд-во АН СССР, 1958, 15.
9. Ю. С. Ляликов, Л. С. Копанская, «Известия АН МССР», № 12, 1961.
10. В. И. Кузнецов, И. С. Левин, «Известия Сибирского отделения АН СССР», № 7, 131—132, 1958.

Л. С. КОПАНСКАЯ, Ю. С. ЛЯЛИКОВ

АНАЛИЗА КОЛОРИМЕТРИКЭ А СИСТЕМУЛУИ ИНДИИ—СУРМА—ТЕЛУР

Резумат

Финдикэ дозаря микроантитэцилор де индиу, стибну ши телур ын алнажеле семикондуктоаре ку ажуторул методей де волум каузязэ марь орорь де индикатор, есте май рационал де а пропуне методе колориметриче де дозаре.

Телурул поате фи дозат ку ажуторул уней солуций де 10% тиоурее пе графикул де калибраре, конструит ын интервалуриле 0,03—0,15 мг/мл. Фолосинд иодура де калну ку ун аместек де тиоурее де 10% а фост детерминат концинутул сумар де стибну ши телур.

Стибиул а фост дозат дупэ диференца денситэцилор оптиче. Пентру дозаря стибнулуи се конструеште графикул депенденцей денситэций оптиче а комплексулуй иодостибик де кантитатя стибнулуи ын лимителе 0,01—0,07 мг/мл.

Метода елаборатэ пермите а калкула стибнул ши телурул ын презентца индиулуй.

Индиул есте дозат ку ажуторул реагентулуй арсеназо ын презентца стибнулуи.

Б. В. ЛИПИС, Ш. Е. ВАССЕРШТЕЙН

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНВЕРТНОГО САХАРА В СУХИХ ВИНАХ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ПРИМЕНЕНИЕМ АНТРОНА

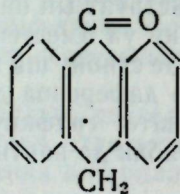
Определение сахара в вине относится к числу основных определений, так как содержание сахара характеризует тип вина и его вкусовые особенности.

Методы определения сахаров весьма многочисленны и разнообразны. Среди них наиболее широко распространены химические методы определения [1, 2]. Методы эти довольно длительны, они требуют предварительного гидролиза сложных углеводов до простых сахаров, и при анализе малосахаристых вин необходимо предварительное удаление дубильных и красящих веществ.

Мы задались целью разработать быстрый колориметрический метод определения инвертного сахара в винах с применением антронового реактива.

Впервые колориметрический антроновый метод был применен Дрейвудом [3] для качественного анализа углеводов. Впоследствии эта реакция получила широкое распространение благодаря специфичности, достаточной точности и простоте выполнения [4—9].

Антраон является производным антрацена и имеет следующую структурную формулу:



Он легко получается из антрахинона путем восстановления его металлическим оловом в кислой среде [10].

Для анализа готовили реактив, содержащий 0,1% весового антрона в концентрированной серной кислоте, за 4 часа до определения. Такой реактив устойчив в течение восьми суток при хранении в холодильнике.

Для развития окраски антрона с углеводами требуется нагревание растворов до довольно высоких температур. В зависимости от применяемых способов смешения реактива с исследуемым раствором и от продолжительности последующего нагревания температура колеблется в пределе 95—130°. Поэтому для обеспечения воспроизводимых результатов необходимо стандартизировать условия проведения реакции: во-первых, строго соблюдать порядок сливания реактива и испытуемого раствора, во-вторых, проводить дополнительное нагревание на водяной бане в течение определенного времени. Установлено, что при нагревании реакционной смеси на кипящей водяной бане наблюдается увеличение

интенсивности окраски при выдерживании жидкости в бане от 1 до 5 минут. При дальнейшем нагревании в последующие 1—2 минуты интенсивность окраски сохраняется, а затем начинает медленно снижаться [11]. Таким образом, были подобраны следующие оптимальные условия для проведения антроновой реакции с углеводами.

Испытуемые растворы разбавляют до содержания 1—6 мг/100 мл углевода в растворе. В пробирки с притертыми пробками наливают по 10 мл антронового реактива. К реактиву осторожно по стенке пробирки, избегая смешивания, добавляют 5 мл испытуемого раствора. После того как все пробирки были заполнены (одновременно возможно анализировать 10—15 проб), содержимое их быстро смешивают и пробирки помещают в кипящую водяную баню. Реакционную смесь выдерживают в бане 5 минут, считая от момента закипания воды после опускания пробирок в воду. По окончании реакции пробирки вынимают из бани, жидкость охлаждают до комнатной температуры и растворы зелено-голубого цвета колориметрируют на фотоэлектроколориметре ФЭК-М при красном светофильтре (620 мкм). Отсчеты ведут по левому барабану (красные цифры). Замеры производят в двух кюветах с толщиной слоя 3 и 10 мм с раствором сравнения, который готовят так: к 10 мл антронового реактива приливают 5 мл воды, смешивают и охлаждают.

Разработанные оптимальные условия обеспечивали при анализе стабильные, хорошо сходящиеся результаты.

На стандартных растворах инвертированной сахарозы (инверсию проводили по ГОСТу 5666-58) была построена калибровочная кривая. Растворы инвертированной сахарозы готовили концентрацией 1—6 мг/100 мл раствора, через каждый миллиграмм.

На рис. 1 изображена кривая, вычерченная по данным оптической плотности растворов сахарозы (в пересчете на инвертированную) после взаимодействия ее с антроновым реактивом (кривая 1). По оси абсцисс откладывали концентрацию сахарозы в мг/100 мл, по оси ординат — оптическую плотность.

Оптическая плотность увеличивается пропорционально концентрации сахарозы в растворе; следовательно, окраска подчиняется закону Бера.

Для установления возможности использования калибровочной кривой, составленной по инвертированной сахарозе, для определения содержания инвертного сахара в сухих винах мы исследовали оптическую плотность растворов белых и красных сухих вин после реакции их с антроном (вина разбавляли в 50 или 100 раз). Параллельно содержание инвертного сахара в испытуемых винах определяли методом Бертра-на [12].

Концентрация сахара в винах, определенная антроновым методом, оказалась больше, чем найденная по методу Бертра-на. Поэтому представляло интерес исследование влияния некоторых компонентов, входящих в состав вина (танина, глицерина, спирта, фурфурола, пентоз) на результаты определения сахара антроновым методом.

Была проведена антроновая реакция с водным раствором танина. Результаты определения приведены в табл. 1.

Таблица 1
Оптическая плотность растворов, содержащих различные количества танина

Содержание танина:				
в мг/100 мл раствора	3,3	6,6	9,9	13,2
в г/л вина	3,3	6,6	9,9	13,2
Оптическая плотность	0,019	0,028	0,028	0,028

С увеличением концентрации танина оптическая плотность остается постоянной. Однако из-за присутствия танина в вине возможно некоторое усиление оптической плотности растворов вина при определении инвертного сахара антроновым методом.

Оптическая плотность растворов глицерина в пределах концентрации 5—15 мг/100 мл (5—15 г/л вина) равна нулю, то есть глицерин определению не мешает.

Присутствие спирта также не меняет оптическую плотность исследуемых растворов.

Растворы фурфурола концентрацией 0,5—5 мг/100 мл (0,5—5 г/л вина) дают реакцию с антроном, оптическая плотность возрастает с увеличением концентрации фурфурола в растворе (табл. 2).

Таблица 2
Оптическая плотность растворов, содержащих различные количества фурфурола

Содержание фурфурола в мг/100 мл раствора	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
Оптическая плотность	0,040	0,160	0,200	0,250	0,350

Поэтому при определении сахара необходимо учесть возможность влияния содержащегося в вине фурфурола.

На основании литературного материала [13, 14] можно сказать, что пентозы реагируют с антроном, однако в разработанных условиях проведения анализа влияние их очень невелико. Интенсивность окраски растворов арабинозы в 10—12 раз меньше интенсивности, которую дает инвертированная сахароза при одинаковой их концентрации в растворе.

Проведенные исследования показали, что на точность определения инвертного сахара в винах в некоторой степени влияет ряд веществ, в том числе танин, фурфурол, а также красящие вещества, которые несколько изменяют оттенок окраски растворов с антроном.

С целью получения более точных результатов при определении содержания инвертного сахара в винах были построены калибровочные кривые по красному вину Каберне (для определения сахара в красных винах) и белому вину Фетяска (для определения сахара в белых винах) с добавками растворов инвертированной сахарозы.

Растворы готовились в мерных колбах на 100 мл концентрацией от 1 до 6 мг (через каждый миллиграмм) инвертированной сахарозы с добавкой в каждую колбу 1 мл сухого красного (или белого) вина с ранее установленным содержанием инвертного сахара методом Бертрена. С этими растворами проводилась антроновая реакция. Результаты приведены в табл. 3 и на рис. 1 (кривая II для белого вина, кривая III — для красного).

Из рис. 1 видно, что кривые II и III параллельны кривой I, то есть влияние некоторых компонентов, входящих в состав вина, на антроновую реакцию при определении инвертного сахара является постоянным.

Таким образом, при введении эмпирических поправок оказалось возможным определение инвертного сахара в винах по калибровочной кривой, составленной по инвертированной сахарозе (по кривой I).

Расчет вели по следующим формулам:

для красных вин

$$x = \frac{(a - 0,98) \cdot b}{1000} \quad \text{для кюветы с толщиной слоя 3 мм}$$

$$x = \frac{(a - 0,91) \cdot b}{1000} \quad \text{для кюветы с толщиной слоя 10 мм}$$

для белых вин

$$x = \frac{(a - 0,28) \cdot b}{1000} \quad \text{" " " " 3 мм}$$

$$x = \frac{(a - 0,44) \cdot b}{1000} \quad \text{" " " " 10 мм}$$

где x — содержание инвертного сахара в вине, выраженное в г/100 мл вина;

a — мг инвертированной сахарозы, найденное по калибровочному графику на соответствующей кювете;

b — примененное разбавление (50 или 100);
0,98, 0,91, 0,28, 0,44 — эмпирические поправки.

Таблица 3
Оптическая плотность растворов инвертированной сахарозы с добавками вина

Содержание инвертного сахара, мг/100 мл	Для белого вина		Для красного вина	
	D кювета 10 мм	D кювета 3 мм	D кювета 10 мм	D кювета 3 мм
1,0	0,200	0,055	0,270	0,088
2,0	0,335	0,105	0,400	0,136
3,0	0,460	0,148	0,520	0,180
4,0	0,590	0,198	0,640	0,228
5,0	0,720	0,240	0,770	0,272
6,0	0,840	0,285	0,890	0,320

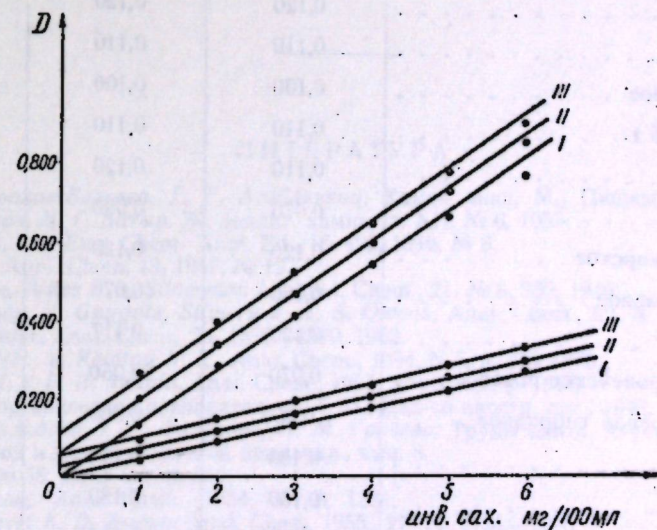


Рис. 1. — Калибровочные кривые для определения инвертного сахара в сухих винах колориметрическим методом

С помощью выведенных формул по кривой *I* мы проводили определения содержания инвертного сахара в сухих белых и красных винах, причем для красных вин не требуется предварительного отделения дубильных и красящих веществ (табл. 4).

Таблица 4

Определение содержания инвертного сахара в красных винах с отделением и без отделения дубильных и красящих веществ

Красные вина	Содержание инвертного сахара г/100 мл вина	
	без отделения дубильных и красящих веществ	с отделением дубильных и красящих веществ
Проба № 6	0,117	0,114
„ № 8	0,124	0,122
„ № 10	0,111	0,120
„ № 11	0,081	0,083

Содержания инвертного сахара в винах, найденные антроновым методом, сходны с результатами, полученными методом Бертрона (табл. 5).

Таблица 5

Сравнение результатов определения инвертного сахара в винах по методу Бертрона и колориметрическим методом

Название вина	Содержание инвертного сахара, г/100 мл вина		Абсолютная ошибка
	по методу Бертрона	антроновым методом	
1	2	3	4
Фетяска	0,130	0,122	0,008
Рислинг	0,115	0,113	0,002
Алиготе	0,120	0,120	0
„	0,110	0,110	0
Белое столовое	0,100	0,100	0
Алиготе 1955 г.	0,110	0,110	0
Ркацителл	0,110	0,120	0,010
Рислинг	0,070	0,090	0,020
Красное пуркарское	0,120	0,120	0
Столовое розовое	0,060	0,070	0,010
„	0,120	0,117	0,003
Столовое европейское розовое	0,070	0,050	0,020
Столовое красное гибридное	0,060	0,060	0
Каберне	0,100	0,103	0,003
Проба № 1	0,150	0,180	0,030
„ № 2	0,110	0,120	0,010
„ № 3	0,090	0,106	0,016

Продолжение табл. 5

	1	2	3	4
„ № 4		0,110	0,120	0,010
„ № 5		0,120	0,118	0,002
„ № 6		0,110	0,117	0,007
„ № 7		0,080	0,120	0,040
„ № 8		0,100	0,124	0,024
„ № 9		0,100	0,120	0,020
„ № 10		0,110	0,111	0,001
„ № 11		0,070	0,081	0,011
„ № 12		0,090	0,110	0,020
„ № 13		0,110	0,120	0,010
„ № 14		0,110	0,120	0,010
„ № 15		0,090	0,090	0

Средняя ошибка в % $\pm 0,01$

Примечание. Пробы № 1—15 — это гибридные сорта красного вина, взятые в Центральной лаборатории Управления винодельческой промышленности Совнархоза МССР.

ВЫВОДЫ

1. Предложен экспрессный физико-химический метод определения сахара в сухих винах с применением специфического реактива — антрона. Для подготовки пробы к анализу не нужно проводить инверсии и отделения дубильных и красящих веществ.

2. Метод отличается высокой чувствительностью, хорошей воспроизводимостью и точностью, что видно из сравнительной табл. 5.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Фролов-Багреев, Г. Г. Агабальянц, Химия вина, М., Пищепромиздат, 1951.
2. А. В. Аблов, Д. Г. Батыр, Ж. аналит. химии, т. XII, № 6, 1957.
3. Dreywood, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 18, 499, 1946, № 8.
4. E. Morse, Anal. Chem. 19, 1947, № 12.
5. J. Frederik, Viles F. a. Silverman L., Anal. Chem., 21, № 8, 950, 1949.
6. J. Macready, V. Guggolz, Silviery a. H. S. Owens, Anal. Chem., 22, N 9, 1950, 1156.
7. Z. H. Kochler, Anal. Chem., 24, 1576—1570, 1952.
8. E. F. Fuller, a. Keiding N. R., Anal. Chem., 1954, N 5, p. 875—878.
9. I. A. Scott, a. E. H. Melvin, Anal. Chem., 1953, November, p. 1656.
10. Синтезы органических препаратов, сб. 1, М., Изд-во иностр. лит., 1948.
11. А. Н. Рухляева, Т. Г. Филатова, И. М. Грачева, Труды центр. научно-исслед. ин-та спиртовой и ликеро-водочной промышл., вып. 8.
12. ГОСТ 5666-58. Вина и коньяки.
13. R. Johanson, Anal. Chem., 1954, 26 8, 1331.
14. J. R. Helbert K. D. Brown. Anal. Chem. 1955., 27, 41, 1731—1796.

Б. В. ЛИПИС, Ш. Е. ВАССЕРШТЕЙН

ДОЗАРЯ ЗАХАРУЛУЙ ИНВЕРТИТ ЫН ВИНУРИЛЕ УСКАТЕ КУ АЖУТОРУЛ МЕТОДЕЙ КОЛОРИМЕТРИЧЕ, ФОЛОСИНД АНТРОНУЛ

Резумат

Ла база методов есте пусэ реакция колорэ а реагентулуй де антрон ку гидраций де карбон.

Даторитэ унуй маре специфик ал антронулуй кэтре гидраций де карбон реакция колоратэ ку фолосиря антронулуй а фост алясэ пентру пропунеря уней методе ной де дозаре а сахаризилор ын винурь дестул де рапидэ ши симплэ.

Сынт студияте ынвоелиле оптималье, ын каре се обцин результате стабиле ши коинциденте.

Есте студиятэ инфлуенца урмэтоарелор субстанции, каре ынтрэ ын композиция винулуй: глицерина, танинул, фурфуролул ш. а.

Есте конструитэ курба де калибраре пентру сахара ку куратэ. Пе курба де калибраре а фост детерминатэ концентрация захарулуй инвертит ын винурь ускате.

Резултателе обцинуте сынт ын акорд ку метода луй Бертран.

О. А. ТИМОФЕЕВА

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЬДЕГИДОВ В СПИРТОВОДНЫХ РАСТВОРАХ И ЭЛЮАТАХ ПОСЛЕ АНИОНИТБИСУЛЬФИТНЫХ КОЛОНК

Йодомерическое определение альдегидов в элюате после анионитбисульфитной колонки занимает довольно много времени [1].

Мы задались целью подобрать из известных цветных реакций на альдегиды такую реакцию, которая была бы пригодна для колориметрического анализа элюата. В монографии К. Бауэра [2] описывается ряд цветных реакций на альдегиды, подавляющее большинство которых (с фуксино-сернистой кислотой, с бензидином, с флорглюцином, с сульфаниловой и нафтионовой кислотами) проходит в кислой среде. Такие реакции непригодны для анализа элюата, так как альдегид в нем находится в виде бисульфитного соединения, разрушающегося только в щелочной среде. Наши попытки определить альдегид в элюате с фуксино-сернистой кислотой, а также с Н-кислотой [3] положительных результатов не принесли. Поэтому мы остановились на реакции с нитропруссидом натрия, с которым многие альдегиды в присутствии щелочей дают красную окраску [2]. Методика количественного определения уксусного альдегида с нитропруссидом натрия разрабатывалась на спиртоводных растворах ацетальдегида. Среди различных вариантов наиболее удобным оказался следующий: в мерную колбу на 100 мл наливают точно отмеренное количество раствора уксусного альдегида, добавляют 50 мл щелочного раствора борной кислоты (80 г NaOH и 60 г борной кислоты в 1 литре воды), 10 мл 10%-ного раствора нитропрусида натрия и доводят до метки дистиллированной водой. Смесь перемешивают и колориметрируют в больших кюветах (на ФЭК-Н, светофильтр № 10). Окраска устойчива во времени: через 30 минут после первого замера оптическая плотность раствора практически не изменилась. Построена калибровочная кривая, которая остается прямой до концентрации альдегида 16 мг на 100 мл (рис. 1). Для

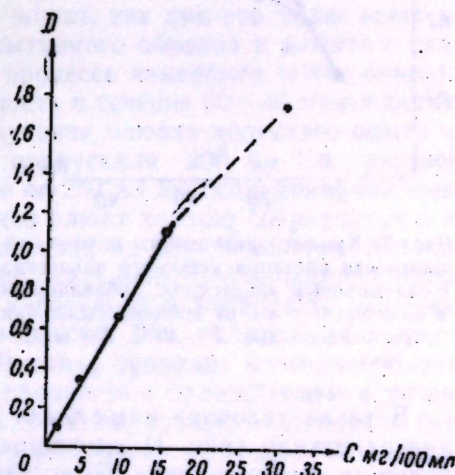


Рис. 1. Калибровочная кривая уксусного альдегида с нитропруссидом натрия

элюата, однако, и этот метод оказался непригодным ввиду быстрого обесцвечивания окраски под влиянием свободной сернистой кислоты.

Предварительное титрование свободной сернистой кислоты раствором йода положительных результатов не дало и сильно усложнило анализ. Однако пригодность этого метода для определения альдегидов в спиртоводных растворах побудила нас опубликовать его в данной статье.

В работе Г. Габриэльсона и О. Самуэльсона [4] указано, что для определения ацетона в бисульфитном элюате применялся колориметрический метод Томсона. Описание этого метода по [5] следующее.

20%-ный спиртовой раствор салицилового альдегида (1 мл) прибавляют к исследуемой смеси (5 мл) и 40%-ному NaOH (4 мл). Испытания проводят в пробирке. Смесь выдерживают в течение 20 минут около 45—50°C. Развитие окраски зависит от концентрации исследуемого материала.

Нами проверена применимость данного метода для анализа элюатов спиртоводных растворов уксусного альдегида, его смеси с глюкозой и модельных вин.

Элюаты спиртоводного раствора ацетальдегида получали, как описано в работе [1].

В пробирку с шлифованной пробкой отмеряли 5 мл элюата, добавляли 4 мл 10-н. раствора едкого натра и 1 мл 20%-ного раствора салицилового альдегида, смесь взбалтывали и помещали в термостат. Установлена зависимость оптической плотности раствора от времени выдержки при температуре 40 и 50°C (рис. 2).

Из рис. 2 следует, что получасовая выдержка при температуре 50°C для данной реакции является оптимальной.

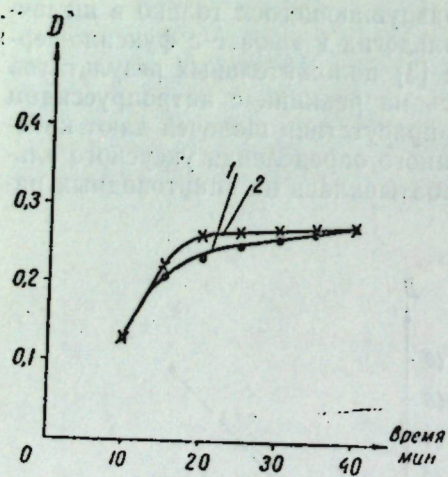


Рис. 2. Кривые зависимости оптической плотности раствора уксусного альдегида с салициловым альдегидом, добавляемым в количестве 1 мл, от времени выдержки при температуре: 1 — 40°C, 2 — 50°C

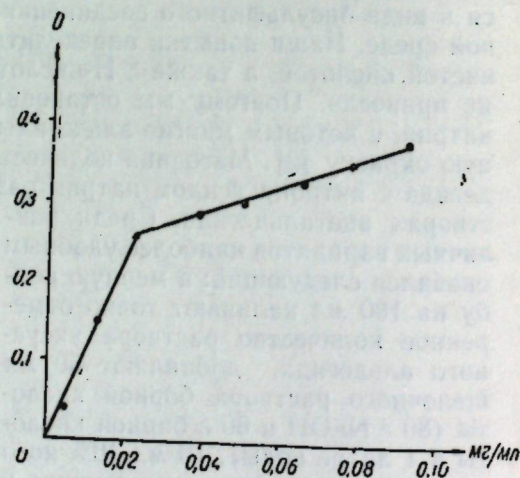


Рис. 3. Калибровочная кривая уксусного альдегида с салициловым альдегидом, добавляемым в количестве 1 мл

В таких условиях нами была построена калибровочная кривая по ацетальдегиду (рис. 3), имеющая резкий перегиб при сравнительно небольших концентрациях. Было сделано предположение, что следует увеличить количество салицилового альдегида. После экспериментов с различными соотношениями щелочи и салицилового альдегида мы остано-

вились на следующей пропорции: 5 мл элюата, 4 мл 10-н. NaOH и 3 мл 20%-ного салицилового альдегида.

В этих условиях кривые оптическая плотность — время выдержки (при 50°C) непрерывно поднимаются вверх (рис. 4). Однако было решено по-прежнему придерживаться получасовой выдержки из тех соображений, что при более короткой выдержке увеличивается ошибка опыта (окраска слабо развита), при длительной же выдержке увеличивается продолжительность анализа. Установлено, что колебание времени выдержки в пределах 30 ± 2 минуты практически не сказывается на результатах анализа.

В качестве эталона сравнения при колориметрировании в начале работы употребляли раствор бихромата калия (50 мл 0,1-н. $K_2Cr_2O_7$ довести до 250 мл дистиллированной водой), так как цвет его соответствует окраске испытуемого образца с салициловым альдегидом после нагревания. Этот прием избавляет от необходимости готовить холостой образец для каждого определения. Однако вскоре было обнаружено, что оптическая плотность при измерении постепенно увеличивается в связи с усилением окраски образца и постоянством окраски раствора $K_2Cr_2O_7$. Несколько растворов результатов получены с эталоном из смеси воды и 2%-ного $NaHSO_3$ (10:1) (5 мл этой смеси обрабатывали салициловым альдегидом одновременно с образцами). Окончательно за

эталон сравнения приняли холостой элюат, так как это более всего отвечает условиям опыта. Окраска испытуемого образца и элюата с салициловым альдегидом усиливается в процессе измерения почти одинаково, вследствие чего оптическая плотность в течение 30—40 минут остается практически постоянной. Для получения элюата холостого опыта через анионитбисульфитную колонку пропускали 200 мл 1-н. раствора NaCl, элюат доводили в мерной колбе до 250 мл дистиллированной водой (более подробно описано в [1]). Такой элюат хорошо сохраняется в закрытой склянке и может быть использован на 35—40 опытов. Установлено также, что температура и продолжительность охлаждения пробирок с испытуемым раствором после нагревания в термостате оказывает влияние на величину оптической плотности. Так, охлаждение в воде с температурой 5—7°C в течение 5—10 минут приводит к снижению оптической плотности на 0,03—0,05 по сравнению с охлаждением в течение такого же времени в воде с 18—20°C. Поэтому стадия охлаждения была стандартизирована. Пробирку после выдержки помещали в стакан с водой, имеющей температуру 18—20°C, и выдерживали в течение 5 минут. При учете всех необходимых условий результаты опытов приобрели хорошую сходимость.

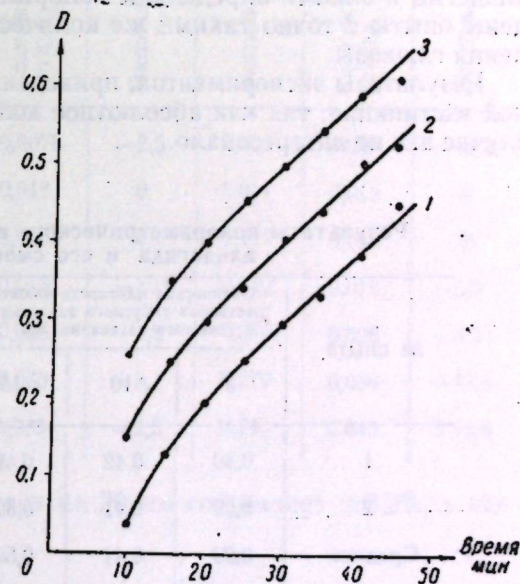


Рис. 4. Кривые зависимости оптической плотности раствора уксусного альдегида с салициловым альдегидом, добавляемым в количестве 3 мл, от времени выдержки при температуре 50°C: 1 — концентрация ацетальдегида 0,013 мг/мл; 2 — 0,026; 3 — 0,039 мг/мл

С целью выяснения вопроса о пригодности данной методики для анализа сладких вин были проведены эксперименты по колориметрическому определению альдегидов из их смеси с глюкозой. Качественно установлено, что при непосредственном взаимодействии глюкозы с салициловым альдегидом образуется весьма интенсивная окраска, налагающаяся на окраску ацетальдегида. Затем колориметрическому анализу были подвергнуты элюаты. К различным объемам спиртового раствора ацетальдегида добавляли по 25 мл 10%-ного раствора глюкозы (2,5 г), смесь пропускали через анионит в бисульфитной форме [1]. Укусный альдегид в элюате определяли колориметрически. Для контроля проведены опыты с точно такими же количествами ацетальдегида без добавления глюкозы.

Результаты экспериментов, приведенные в табл. 1, выражены величиной экстинкции, так как абсолютное количество ацетальдегида в данном случае нас не интересовало.

Таблица 1

Результаты колориметрического анализа элюатов укусного альдегида и его смеси с глюкозой

№ опыта	Оптическая плотность элюатов растворов укусного альдегида, взятого на анализ, м.л			Оптическая плотность элюатов укусного альдегида, взятого на анализ, м.л в смеси с глюкозой, м.л		
	5	10	15	5	10	15
	1	0,30	0,42	0,49	0,31	0,42
2	0,29	0,41	0,52	0,29	0,40	0,50
Среднее	0,29	0,41	0,50	0,30	0,41	0,51

Из табл. 1 видно, что глюкоза не поглощается анионитом в бисульфитной форме и не мешает хроматографическому анализу ацетальдегида.

Для построения калибровочной кривой весовым методом был приготовлен набор растворов укусного альдегида различной концентрации. Содержание ацетальдегида проверили йодометрически.

На рис. 5 приведены калибровочные кривые по ацетальдегиду, полученные на фотоколориметре ФЭК-Н (светофильтр № 9) для кювет на 10 и 20 мм. Как видно из графика, точки довольно хорошо укладываются на прямую линию. По этим кривым определили затем содержание укусного альдегида в элюатах, полученных путем пропускания через колонки различных объемов модельного вина следующего состава: спирта — 15°, винной кислоты — 5 г/л, танина — 0,1 г/л, сахара — 0,2 г/л, ацетальдегида — 200 мг/л, глицерина — 8 г/л. Результаты анализа приведены в табл. 2.

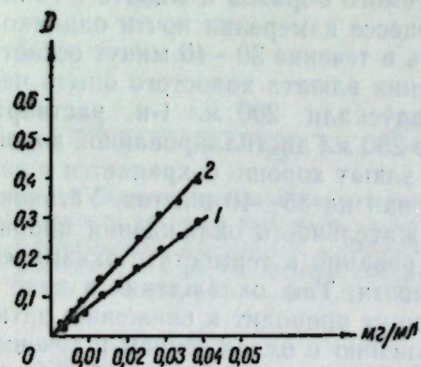


Рис. 5. Калибровочные кривые укусного альдегида с салициловым альдегидом, добавляемым в количестве 3 мл: 1 — кюветы 10 мм, 2 — кюветы 20 мм

Таблица 2
Результаты колориметрического анализа ацетальдегида в элюатах модельного вина

Объем модельного вина м.л	Концентрация ацетальдегида в элюате, мг/мл		Кюветы на 20 мм			Кюветы на 10 мм		
	Взято	Найдено йодометрически	Экстинкция	Содержание альдегида, мг/мл	Ошибка, %	Экстинкция	Содержание альдегида, мг/мл	Ошибка, %
15	0,012	0,0124	0,124	0,012	0	0,091	0,012	0
20	0,016	0,0170	0,168	0,016	0	0,119	0,016	0
25	0,020	0,0200	0,188	0,018	-10,0	0,140	0,019	-5,0
30	0,024	0,0246	0,264	0,025	+4,2	0,200	0,026	+8,3
40	0,032	0,0318	0,351	0,033	+3,1	0,270	0,036	+12,5
50	0,040	0,0415	0,415	0,039	-2,5	0,343	0,045	+12,5

Средняя ошибка опыта в кюветах на 20 мм составляет $\pm 3,2\%$, в кюветах на 10 мм $\pm 7,3\%$.

ВЫВОДЫ

1. Разработана методика количественного определения ацетальдегида с нитропруссидом натрия из его спиртовых растворов.
2. Подобраны условия колориметрического определения укусного альдегида с салициловым альдегидом в элюатах спиртовых растворов ацетальдегида, его смеси с глюкозой и в элюатах модельных вин.
3. Установлено, что глюкоза не поглощается анионитом в бисульфитной форме.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Ляликов, О. А. Тимофеева, Ж. аналит. химии (в печати).
2. К. Бауэр, Анализ органических соединений, М., Изд-во иностр. лит., 1953, стр. 179.
3. Т. Урбанский, Бюллетень Польской академии наук, Отд. III, т. IV, № 9, 1956.
4. Г. Габриэльсон и О. Самуэльсон, Svensk. Kem. Tid., 64, 150 (1952).
5. С. А., 40, № 17, 4979⁶ (1946).

О. А. ТИМОФЕЕВА

ДЕТЕРМИНАРЯ КОЛОРИМЕТРИКЭ А АЛДЕХИДЕЛОР ЫН СОЛУЦИЙ АКВО-АЛКООЛИЧЕ ШИ ЕЛУАТЕЛЕ КОЛОАНЕЛОР АНИОНИТБИСУЛФИТЕ

Резумат

Детерминаря алдехиделор прин метода иодометрикэ ын солуция кэ-пэтатэ дин колоанеле кроматографиче (анионитбисулфите) есте дестул де ынделунгатэ.

С'а стабилит, кэ мажоритатя реакцилор колорате ну пот фи фоло-сите ын казул де фацэ ынтрукыт солуция концине ачидул сулфурос.

Ын ачастэ лукраре се експун кондициле оптимале пентру детерминаря колориметрикэ а алдехидей ачетиче прекум ши ын аместек ку глюкоза ши ын винуриле — модел дупэ колоана кроматографикэ ку ажуроул алдехидей салничилче.

В. А. ХОМЕНКО

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДУБИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ В ЭКСТРАКТАХ КОЖЕВЕННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Дубильные вещества количественно исследовались еще в XIX в. В 1803 г. впервые был предложен количественный метод определения дубильных веществ [1].

Существующий классический метод определения с кожным порошком основан на том, что высушиванием определяют общее количество растворимых веществ. Затем удаляют дубильные, связывая их кожным (гольевым) порошком, и снова определяют растворимые. По разности судят о содержании дубильных веществ. Этот метод является официальным. Иногда при контроле бывших в употреблении соков, для определения дубильных веществ в выщелоченном корье, применяют более простой метод — перманганатометрический, основанный на окислении дубильных веществ перманганатом калия в присутствии индигокармина [2].

Известны еще и другие методы, но все они являются условными и в практике почти не применяются. Гостирован метод определения с кожным (гольевым) порошком [3], но и этот метод очень длителен, трудоемок и применяется на Кишиневском кожзаводе только для контроля поступающего на завод сухого дубильного материала.

В цехе для контроля концентрации дубильных веществ в барабанах в процессе производства применяется объемный диазониновый метод. Этот метод длителен (40 минут проба выдерживается в темноте, а весь анализ продолжается около часа). Конец титрования определяется по внешнему индикатору, что приводит к значительным ошибкам.

В данной работе был использован разработанный нами ранее метод потенциометрического определения дубильных веществ титрованием бромат-бромидом [4, 5]. Использовался 0,5 н. раствор бромата с 10-кратным избытком бромиды калия. Классическое потенциометрическое титрование оказалось неудобным для работы, так как кривые титрования получились растянутыми, что затрудняло выбор эквивалентной точки (рис. 1).

Нами разработан ускоренный метод потенциометрического определения танинов в дубильных экстрактах. В отличие от классического метода конец титрования определяется по достижению конечного потенциала. Такое определение продолжается 3—5 минут и может быть с успехом применено для контроля в процессе производства. Содержание дубильных веществ определяют по калибровочной кривой, построенной по чистому танину, или устанавливая титр бромата калия по танину.

Разработаны методики микро- и макроопределений: при микроопределении потенциометрически титруют 0,5—1,0 мл экстракта, расход бромат-бромиды — 0,1—1 мл. Для макроопределения берут 2,5—5 мл экстракта, расход бромат-бромиды — 1—10 мл. Титрование проводилось на потенциометре ЛП-5 со стандартным каломельным и платиновым проводочным электродами.

В макрометоде титр бромат-бромиды по танину определяют следующим образом: 5 мл раствора танина, содержащего 0,005 г танина в 1 мл

раствора, титруют потенциометрически в сернистом растворе. После настройки потенциометра замыкают ключ и устанавливают потенциал по реохорду 800 мВ, при этом стрелка гальванометра не перейдет через 0. Титрование проводят при постоянном перемешивании. Если в течение 1 минуты стрелка гальванометра вновь не перейдет вправо, титрование заканчивают. Замеряют объем пошедшего на титрование бромат-бромиды и рассчитывают его титр по формуле:

$$\frac{T_T \cdot V_T}{V_{6-6}} = T_{6-6/T_T} \quad (1)$$

где T_T — титр танина;
 V_T — объем раствора танина, взятого для титрования;
 V_{6-6} — объем бромат-бромиды, пошедшего на титрование.

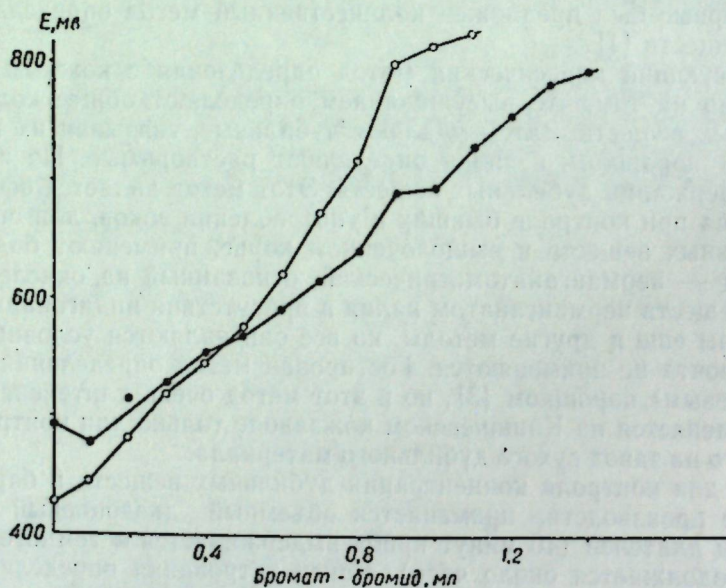


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования дубильных экстрактов бромат-бромидом (классическое титрование)

Определение содержания дубильных веществ проводится аналогично установке титра раствора бромат-бромиды: 10 мл экстракта переносят пипеткой в мерную колбу на 100 мл и доводят дистиллированной водой до метки. Отбирают пипеткой 5 мл приготовленного раствора пробы (если предполагаемое содержание дубильных веществ до 100 г/л и 2,5 мл, если содержание дубильных веществ выше 100 г/л). Титрование проводят в сернистом растворе (H_2SO_4 —(1:1)).

Расчет производят по формуле:

$$\frac{T_{6-6} \cdot V_{6-6} \cdot 10 \cdot 1000}{V_A} = X \text{ г/л}, \quad (2)$$

где T_{6-6} — титр бромат-бромиды, определенный по танину;
 V_{6-6} — объем бромат-бромиды, израсходованный на титрование;
 V_A — объем пробы, взятый для титрования;
 10 — коэффициент разбавления;
 1000 — пересчет ведется на 1 литр;
 X — количество дубильных веществ в г/л.

По приведенной выше формуле дубильные вещества определяют в пересчете на танин фармацевтический, так как титр бромат-бромиды устанавливают по танину фармацевтическому. В микрометоде для установки титра бромат-бромиды берут 1 мл раствора танина и титруют из микробюретки на 2 мл с ценой делений 0,01 мл. Титр определяют по формуле (1).

При микроопределении содержания дубильных веществ для титрования берут 1 мл приготовленного раствора экстракта (если предполагаемое содержание танинов до 100 г/л) и 0,5 мл (если содержание танинов выше 100 г/л). Содержание дубильных веществ вычисляют по формуле (2).

Макрометод более удобен и применим в условиях цеховых лабораторий, но при титровании из бюретки выделяются значительные количества брома, электрод загрязняется и требуется очистка его поверхности. Способ очистки поверхности электродов описан нами ранее [4].

При титровании из микробюретки расход бромат-бромиды невелик, а следовательно, выделяющиеся незначительные количества свободного брома не отравляют платиновый электрод.

Были проанализированы пробы экстрактов с содержанием дубильных веществ от 10 до 300 г/л, некоторые результаты приводятся в табл. 1.

Таблица 1
Сравнительные данные по анализу дубильных экстрактов кожевенного производства

№ пробы	Данные цеховой лаборатории кожзавода г/л	Данные нашей лаборатории г/л	Абсолютная ошибка, г/л	Относительная ошибка, %
1	79	80	+ 1,0	+ 1,3
2	70	70	0,0	—
6	68	66	— 2,0	— 2,9
2а	35	34	— 1,0	— 2,9
36,	51	54	+ 3,0	+ 5,9
66,	95	100	+ 5,0	+ 5,3
76,	99	104	+ 5,0	+ 5,0
1в	286	268	— 18,0	— 6,3

Средняя ошибка $\pm 3,7$

Как видно из таблицы, средняя ошибка определения равна $\pm 3,7$, что вполне удовлетворительно для ускоренного метода анализа.

ВЫВОДЫ

1. Изучена возможность определения дубильных веществ в экстрактах кожевенной промышленности методом потенциометрического титрования бромат-бромидом.
2. Разработаны методики макро- и микроопределения дубильных веществ в экстрактах кожевенной промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Гнам, Дубильные вещества и дубильные материалы, Л., Науч.-хим.-техн. изд-во, 1927.
2. Г. Г. Агабальянц, Химико-технологический контроль производства советского шампанского, М., Пищепромиздат, 1954.
3. Методы отбора проб и испытаний дубильных экстрактов, ОСТ 35017, М., 1958.
4. Ю. С. Ляликов, В. А. Хоменко, Потенциометрическое титрование некоторых органических соединений бромат-бромидом, «Известия Молдавского филиала АН СССР», № 12(78), 1960.
5. Ю. С. Ляликов, В. А. Хоменко, Потенциометрическое определение дубильных и красящих веществ в винах, «Известия АН МССР», № 12, 1961.

В. А. ХОМЕНКО

ДЕТЕРМИНАРЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИКЭ А ТАНИНИЛОР
ЫН ЕКСТРАКТЕЛЕ ИНДУСТРИИ ДЕ ПЕЛЕ

Резумат

А фост елаборатэ макро-ши микрометода де титраре а танинилор ын екстрактеле индустрии де пеле ку $\text{KBr}-\text{KBrO}_3$.
Концентрация танинилор а фост детерминатэ пе база курбей де калибраре а таниней ын старе куратэ.
Метода поате фи фолоситэ пентру контролул прочеселор ын индустрии. Тимпул нечесар пентру детерминаре 3—5 мин.

Л. А. АЛЬБОТА, Е. Г. ЧИКРЫЗОВА

ОСЦИЛЛОПОЛЯРОГРАФИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕДИ

Чувствительность осциллополярографического метода выше, чем обычного полярографического, что позволяет исследовать поведение деполаризаторов в очень разбавленных растворах и использовать этот метод для аналитических целей. Известный интерес представляет возможность изучить осциллополярографически обратимость протекающих на электроде процессов и определить число электронов, участвующих в электродных реакциях.

В литературе имеются некоторые, далеко не полные сведения об осциллополярографическом восстановлении меди на ртутном капельном электроде. Гороховский и Нигматуллин [1] приводят осциллографические полярограммы меди в KNO_3 с двумя пиками, свидетельствующими о ступенчатом восстановлении $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$. Гошштейн с сотрудниками [2] сняли полярограммы меди в 1 н. KNO_3 , на которых также наблюдали два пика. Из-за большого емкостного тока и присутствия двух пиков на кривой определение высот этих пиков вызывает затруднения. Осциллополярограммы с четким пиком Cu^{2+} , используемые этими авторами для количественных определений меди, сняты в растворах фонов, где ионы Cu^{2+} находятся в виде комплексов. Хауден и Рейнольдс [3] определяли медь на фоне KCl , HCl и KCl с добавкой 1% аскорбиновой кислоты. Указанные авторы отметили необычный вид кривых.

Ни кто из авторов указанных выше работ не изучал осциллополярографической обратимости восстановления меди.

Целью настоящей работы было изучение поведения простых аквоионов двухвалентной меди на ртутном капельном электроде методом осциллографической полярографии. Исследовалась обратимость электродных процессов (катодного и анодного) и зависимость тока пика от концентрации аквоионов Cu^{2+} в растворе.

Полярограммы были сняты на осциллографическом полярографе с новым методом синхронизации, описанным в работе одного из авторов [4]. По своим основным характеристикам прибор аналогичен известным в литературе приборам этого типа. Одним электродом служил ртутный капельный электрод с характеристикой капилляра $m=0,668 \text{ мг/сек}$. Другой электрод — ртутное дно с потенциалом $+0,3764 \text{ в}$, измеренным с помощью потенциометра ППТВ-1 относительно насыщенного каломельного электрода. Все используемые в работе соли очищались перекристаллизацией из бидестиллата. Растворы были приготовлены на бидестиллате, имели постоянную ионную силу $\mu=2,4$ и рН 2 (измерялся ламповым потенциометром при помощи стеклянного электрода). Растворы тщательно освобождались от кислорода продуванием водорода. Фоном служил 0,8 М раствор Na_2SO_4 , на полярограмме которого, снятой при максималь-

ной используемой чувствительности прибора, нет пиков. Это свидетельствует о том, что примененные в работе реактивы обладали необходимой чистотой.

Катодная осциллограмма меди (рис. 1) была получена при поляризации системы электрод—раствор 0,8 М Na_2SO_4 , содержащий $4 \cdot 10^{-4}$ М Cu^{2+} . На полярограмме имеется одна волна. Опыт проведен

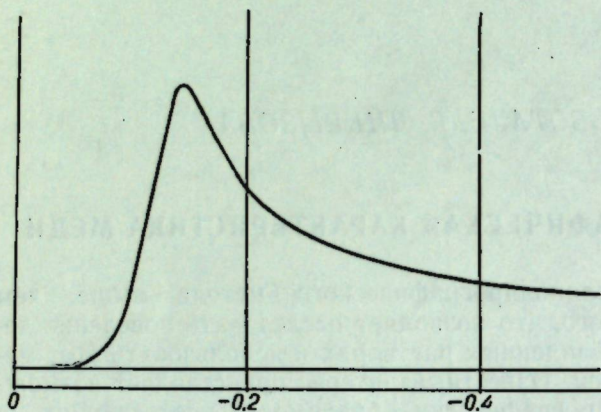


Рис. 1. Катодная осциллограмма ионов двухвалентной меди

при скорости изменения потенциала $v=0,379$ в/сек с задержкой после отрыва капли в 11 секунд. На ячейку накладывалось постоянное напряжение ($v_+ = +0,07$ в) и пилообразное отрицательное напряжение ($v_- = 0,6$ в). Линейно изменяющееся напряжение меняется от $+0,07$ до $-0,53$ в. Нижняя прямая—нулевая линия. Средняя кривая отвечает току фона: 0,8 М Na_2SO_4 . На верхней кривой добавляется волна Cu^{2+} , $\varphi_n = -0,138$ в; $\varphi_{n/2} = -0,111$ в; $\varphi_{n/2} - \varphi_n = 0,027$ в. Полученная разность между потенциалами пика и полупика близка к теоретическому значению $\frac{0,057}{2}$ в для двухэлектронной обратимой реакции [5].

Максимальный ток I_n равен $10,66 \mu\text{а}$. Найденное экспериментально значение тока на нисходящей ветви катодной волны на расстоянии 0,2 в от пика равно $3,78 \mu\text{а}$.

Воспользовавшись уравнением нисходящей ветви для обратимых процессов [6] $\frac{I_{\text{макс}}}{I_{0,2}} = 2,39\sqrt{n}$, мы рассчитали величину тока $I_{0,2}$, ко-

торая оказалась равна $3,16 \mu\text{а}$. Это значение отклоняется от экспериментальной величины на 20%. Вычисленный по уравнению Рендлса [7] максимальный ток оказался равным $16,29 \mu\text{а}$. Сопоставление экспериментального и вычисленного по уравнению для обратимых процессов максимальных токов показывает, что экспериментально измеренный ток электрохимической реакции восстановления Cu^{2+} в области пика заметно ниже теоретического. Гохштейн и Гао Цай-шэн наблюдали это явление для ряда ионов, в том числе и для Cu^{2+} , при больших скоростях изменения потенциала (выше 10 в/сек) [8].

С целью выяснения влияния скорости изменения потенциала на осциллографическое поведение меди мы получили серию полярограмм Cu^{2+} в 0,8 М Na_2SO_4 (рН 2), снятых при различных скоростях наложения потенциала (от 0,224 до 2,18 в/сек). Полученные характеристики приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, во всех случаях разность потенциалов пика и полупика была близка к теоретическому значению для двухэлектрон-

¹ Величина коэффициента диффузии Cu^{2+} $D = 0,72 \cdot 10^{-5}$ см²/сек взята из [9], где она определена полярографическим методом в сходных с нашими условиях.

ного обратимого процесса. Максимальный ток, определенный экспериментально, при всех скоростях был ниже теоретического, причем с увеличением скорости это расхождение сильно возрастало.

Таблица 1
Осциллополярграфические характеристики катодной волны Cu^{2+} в зависимости от скорости наложения потенциала

V	I эксп.	$I_{0,2}$ эксп.	φ_n	$\varphi_{n/2}$	$\Delta\varphi$	I_n рас- четн. по Рендлсу	$I_{0,2}$ расчетн.
в/сек	$\mu\text{а}$	$\mu\text{а}$	в	в	в	$\mu\text{а}$	$\mu\text{а}$
0,224	8,590	3,04	-0,135	-0,109	0,026	12,53	2,55
0,277	9,77	3,56	-0,138	-0,113	0,025	13,93	2,90
0,379	10,66	3,78	-0,138	-0,111	0,027	16,29	3,16
0,572	11,06	4,30	-0,140	-0,110	0,030	20,02	3,28
1,11	15,01	5,54	-0,140	-0,108	0,032	27,87	4,45
2,18	19,88	6,41	-0,143	-0,112	0,031	39,09	5,90

Анализ зависимости полученного экспериментально максимального тока от скорости показал, что I_n прямо пропорционален $v^{1/2}$ (рис. 3). Таким образом, несмотря на заниженные по сравнению с теоретическими значения I_n , характер зависимости их от скорости изменения потенциала говорит в пользу обратимого электродного процесса.

Рассчитанный по уравнению обратимой волны ток $I_{0,2}$ получился ниже наблюдаемого экспериментально. Как отметили в своей работе Гохштейн с сотрудниками [8], причина этих расхождений не получила пока еще в настоящее время объяснения.

Таблица 2
Зависимость максимального тока от концентрации меди

$C_{\text{Cu}^{2+}}$	I_n	$K \cdot 10^4$
моль/л	$\mu\text{а}$	$\mu\text{а л/моль}$
$1 \cdot 10^{-5}$	0,33	3,31
$2,5 \cdot 10^{-5}$	0,63	2,54
$5 \cdot 10^{-5}$	1,42	2,82
$1 \cdot 10^{-4}$	2,50	2,50
$4 \cdot 10^{-4}$	11,17	2,79
$8 \cdot 10^{-4}$	22,80	2,85

$$K_{\text{св}} = [2,71 \pm 0,13] \cdot 10^{-4}$$

В табл. 2. приведены величины максимальных токов Cu^{2+} , полученных на полярограммах растворов 0,8 М Na_2SO_4 с различным содержанием Cu^{2+} (рН 2). Скорость изменения потенциала 1,11 в/сек.

Остальные условия проведения опытов аналогичны описанным выше. Во всех случаях наблюдалась прямая пропорциональность между максимальным током и концентрацией меди в растворе.

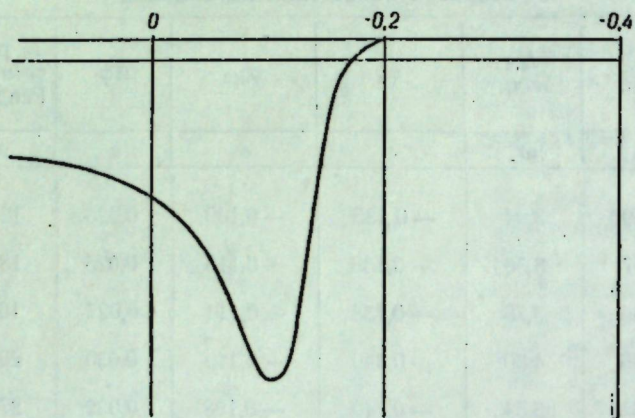


Рис. 2. Анодная осциллограмма ионов двухвалентной меди

На рис. 2 приведена анодная полярограмма Cu^{2+} , которая получена при $v_{\sim} = 0,53$ в, $v_{\sim} = 0,666$ в и $v = 0,379$ в/сек. На анодной волне меди наблюдается один пик. Линейно изменяющееся напряжение меняется от $-0,53$ в до $+0,07$ в. На этой полярограмме, снятой с задержкой после отрыва капли, равной 11 секундам, сопоставляются ток фона $0,8$ М Na_2SO_4 (средняя линия) и ток раствора, содержащего $4 \cdot 10^{-4}$ Cu^{2+} (нижняя линия). Верхняя прямая — нулевая линия. φ_n анодного пика равен $-0,095$ в; $\varphi_{n/2} = -0,128$ в; $\varphi_{n/2} - \varphi_n = 0,033$ в. Найденная разность между потенциалами пика и полупика для анодной волны отличается от теоретического значения $\frac{0,057}{2}$ в для обратимой реакции с участием двух электронов.

Максимальный ток анодного пика $I_{\text{макс}}$ равен $12,95$ μa ; ток на расстоянии $0,2$ в от пика — $I_{0,2} = 4,44$ μa .

Расчет обратимости анодного процесса, проведенный по уравнению восходящей ветви кривой [5] дал величину $\alpha n = \frac{0,048}{\varphi_{n/2} - \varphi_n} = 1,45$ и $\alpha = 0,72$ для реакции с участием двух электронов. Величина α , найденная из уравнения нисходящей ветви необратимой волны [6] $\frac{I_{\text{макс}}}{I_{0,2}} = 2,62 \sqrt{\alpha n}$,

оказалась равна $0,63$. Среднее значение барьерного коэффициента $\alpha_{\text{ср}} = 0,67$. Для проверки величины α мы воспользовались выражением [5]: $\alpha = \left[0,90 \cdot \frac{I_{\text{необр}}}{I_{\text{обр}}} \right]^2 \cdot I_{\text{обр}}$ был рассчитан нами из уравнения

Рендса [7]. Коэффициент диффузии, подставляемый в уравнение Рендса, был определен из уравнения [6] $I_{0,2} = 1,143 \cdot 10^5 \cdot n S C_0 D^{1/2} v^{1/2}$. Величина $\alpha = 0,62$ хорошо совпала со средним значением $\alpha_{\text{ср}}$.

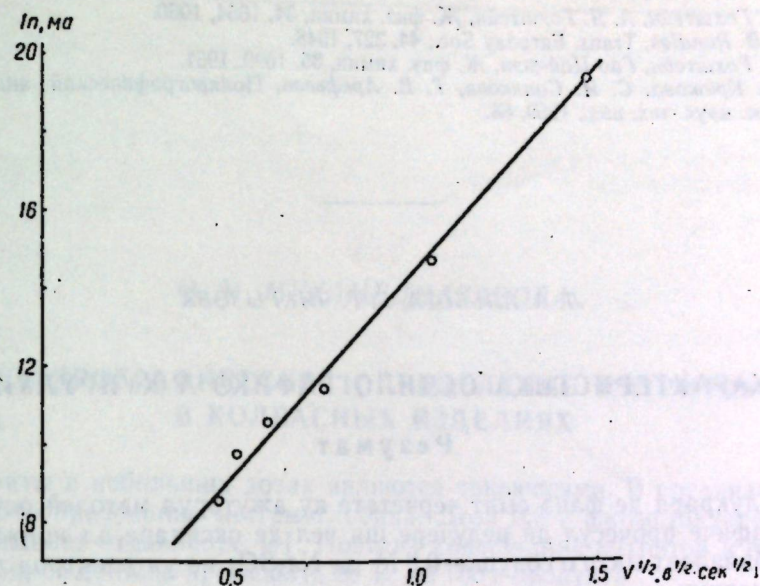


Рис. 3. Зависимость I_n от скорости изменения потенциала

ВЫВОДЫ

Методом осциллографической полярографии исследованы процессы восстановления Cu^{2+} и окисления меди в $0,8$ М растворе Na_2SO_4 на ртутном капельном электроде.

Установлено, что, исходя из разности потенциалов пика и полупика на катодной кривой, процесс восстановления меди можно считать обратимым с участием двух электронов.

Обнаружено, что при сравнительно небольших скоростях изменения потенциала (от $0,224$ до $2,18$ в/сек) экспериментально измеренные токи катодной электрохимической реакции в области пика для Cu^{2+} заметно ниже теоретически вычисленных. С увеличением скорости изменения потенциала эта разность увеличивается.

Найденная прямо пропорциональная зависимость максимального тока от $V^{1/2}$ характерна для обратимого электродного процесса.

Установлено, что между предельным током на катодной кривой и концентрацией простых акваионов Cu^{2+} в пределе концентраций от $2,5 \cdot 10^{-5}$ М до $8 \cdot 10^{-4}$ М существует прямая пропорциональность.

Найдено, что окисление меди протекает в описанных условиях необратимо с участием двух электронов. Значение барьерного коэффициента анодной волны $\alpha = 0,67$.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Гороховский, Р. Ш. Нигматуллин, «Уч. зап. Казанского ун-та», 116 1, 162, 1956.
2. Я. П. Гохштейн, М. П. Вольнец, В. Д. Юханова, Тр. комис. по аналит. химии, 12, 5, 1960.
3. I. O. Howden a. G. F. Reynolds, Metallurgia, 63, № 379, 53, 1961.
4. Л. А. Альбота, В. В. Сенкевич, Ю. С. Ляликов, «Известия АН МССР», № 12, 1961.
5. H. Matsuda, J. Ayabe, Zs., Elektrochem., 59, 494, 1955.

6. Я. П. Гохштейн, А. Я. Гохштейн, Ж. физ. химии, 34, 1654, 1960.
 7. J. E. B. Randles, Trans. Faraday Soc., 44, 327, 1948.
 8. Я. П. Гохштейн, Гао Цай-шэн, Ж. физ. химии, 35, 1699, 1961.
 9. Т. А. Крюкова, С. И. Синякова, Т. В. Арефьева, Полярографический анализ, М., Гос. науч.-тех. изд., 1959, 88.

Л. А. АЛЬБОТА, Е. Г. ЧИКРИЗОВА

КАРАКТЕРИСТИКА ОСЧИЛОГРАФИКЭ А КУПРУЛУИ

Резумат

Ын лукраря де фацэ сынт черчетате ку ажуторул методей осцилопо-ларографиче прочесул де редучере ши чел де оксидаре ал ионилор де купру бивалент ынтр'о солуцие 0,8 М де Na_2SO_4 пе ун электрод пикурэ-тор де меркур.

С'а стабилит, кэ прочесул де редучере ал купрулуй есте реверсибил, ла каре яу парте 2 электронь ку тоате, кэ интенситатя курентулуй ла о депэртаре де 0,2 в де ла вырфул осцилограмей е май микэ декыт мэрия теоретикэ. Мэрия витезей скимбэрий потенциалулуй дуче ла мэрия ачестей диференце. Ынтре мэрия курентулуй лимитэ а осцилограме-лор катодиче ши концентрация акваонилор де купру есте о пропорцио-налитате директэ ын лимите ларжь де концентрацие (де ла $2,5 \cdot 10^{-5}$ М пынэ ла $8 \cdot 10^{-4}$ М). Прочесул де оксидаре ал купрулуй есте иреверсибил; ла ел яу парте дой электронь. Коефициентул де реверсибилитате ал ре-акцией де оксидаре $\alpha = 0,67$.

О. М. МУХАМЕДНАЗАРОВА

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРИТОВ В КОЛБАСНЫХ ИЗДЕЛИЯХ

Нитриты в небольших дозах являются токсичными. В организме они вызывают образование метгемоглобина. Доза 0,3 г азотистокислого натрия вызывает отравление [1]. Поэтому содержание нитритов в готовой продукции не должно превышать 20 мг на 100 г продукта.

Нитриты количественно определялись [2] колориметрическим методом при помощи реактива Грисса.

Матророва и Соколов [3] разработали методику колориметрического определения нитритов в мясопродуктах.

И. Н. Дхонтом [4] были разработаны полярографические методы определения нитрита в мясных рассолах. Метод основан на взаимодействии NO_2^- и 2-нафтола с образованием 1-нитрозо-2-нафтола, восстанавливающегося на капельном ртутном катоде.

Все эти методы требуют дополнительных реактивов, опыты длятся долго, и по интенсивности окраски всегда трудно получить сходимые результаты. Поэтому мы попытались разработать методику непосредственного определения нитрита полярографическим методом в анодной области, а также определения иона NO_2^- фотоколориметрическим методом.

В литературе [3] указаны возможности определения NO_2^- фотоколориметрическим методом, но не выяснена методика.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка образца к анализу. Для анализа брали 10 г колбасы, тщательно измельчали, помещали в коническую колбу, наливали 100 мл дистиллированной воды и настаивали в течение 40 минут, периодически размешивая стеклянной палочкой. Колбы были покрыты часовыми стеклами. После настаивания раствор фильтровали через плотный бумажный фильтр.

Полярографический метод. Определение нитрит-иона выполнялось на визуальном самодельном полярографе с зеркальным гальванометром типа ГЗС-47, чувствительность $6,1 \cdot 10^{-10}$ а/мм/м, внутреннее сопротивление 530 ом, период колебания гальванометра 4,7 секунды.

Полярографирование проводилось в стаканчике объемом 50 мл при комнатной температуре. Микродисковый вращающийся анод (диск— $d = 1$ мм) и платиновый катод площадью 98 мм² опускались прямо в стаканчик с испытуемым раствором. Вращающаяся часть установки описана ранее [5]. Скорость вращения 800 об/мин. Полярограммы снимались со скоростью наложения напряжения 0,2 в/мин.

В работе применялся стандартный раствор азотистокислого натрия, 1 мл которого содержал 0,0075 мг NO_2^- .

По стандартным растворам строили калибровочный график (рис. 1).

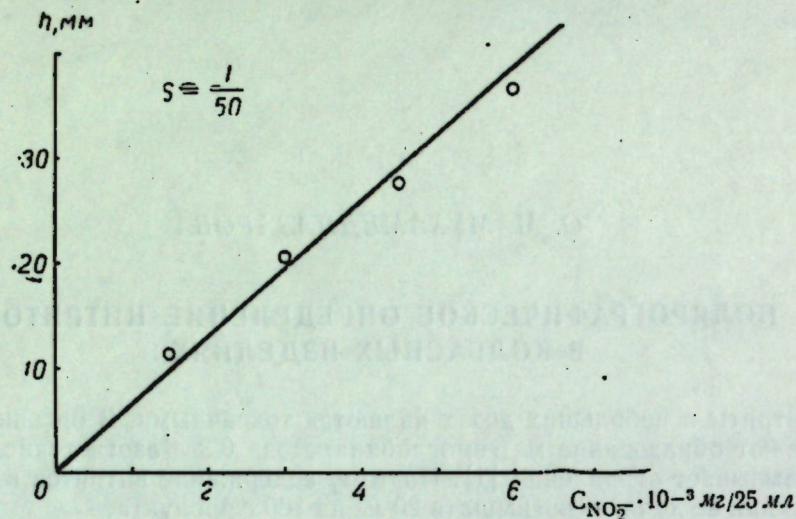


Рис. 1. Калибровочный график полярографического определения нитрит-иона. $C_{NO_2^-} = 1-1,5 \cdot 10^{-3}$ мг; 2— $3 \cdot 10^{-3}$ мг; 3— $4,5 \cdot 10^{-3}$ мг; 4— $6 \cdot 10^{-3}$ мг

Для составления калибровочного графика вносили в серию мерных колб на 25 мл соответственно по 5, 10, 15 и 20 мл стандартного раствора $NaNO_2$. В колбы со стандартными растворами прибавляли 5 мл $3NKNO_3$ и доводили до метки дистиллированной водой, после чего снимали полярограммы.

В некоторых сортах колбасы форма волны сильно зависит от pH среды. Оптимальными условиями для снятия анодных полярограмм NO_2^- в колбасных изделиях является pH в пределах от 2 до 4.

Проверка зависимости диффузионного тока NO_2^- от взятого объема вытяжки показала, что между диффузионным током и концентрацией иона NO_2^- в колбасных изделиях не наблюдается прямая пропорциональность (рис. 2). Как видно из графика, только до 10 мл вытяжки наблюдается прямолинейная зависимость между диффузионным током и концентрацией ионов NO_2^- . Поэтому для анализа рекомендуется брать 5—10 мл вытяжки.

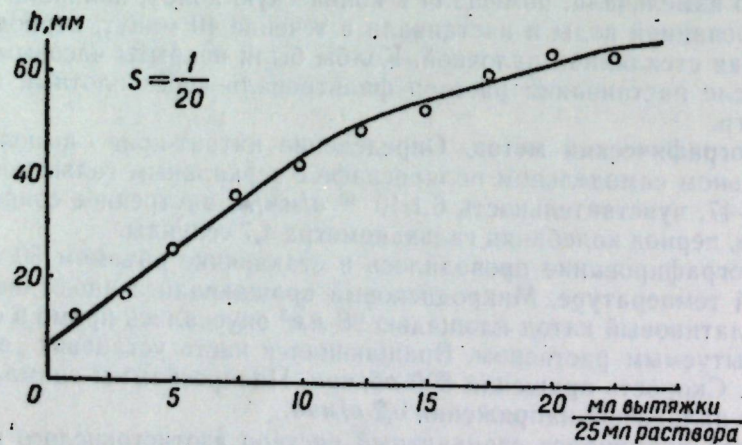


Рис. 2. График зависимости диффузионного тока NO_2^- от взятого объема вытяжки из колбасных изделий

Для определения ионов NO_2^- в колбасных изделиях отбирали указанные объемы вытяжки и определяли количество NO_2^- описанным методом.

После каждой съемки полярограммы анод очищали тонкой наждачной бумагой и промывали дистиллированной водой. Полярограммы снимались при чувствительностях гальванометра $\frac{1}{50} - \frac{1}{20}$ в зависимости от концентрации NO_2^- в растворе.

Полярограмма иона NO_2^- приведена на рис. 3. Потенциал полуволны меняется в зависимости от сорта колбасы и колеблется в пределах от +0,6 до +0,8 в.

Полярографическому определению иона NO_2^- в колбасных изделиях не мешают другие ионы.

Результаты экспериментальных данных приведены в табл. 1.

Таблица 1

Сравнительные данные полярографического и фотоколориметрического определения NO_2^- в колбасных изделиях

Название колбасы	Объем испытуемого раствора, мл	Полярографический метод количества NO_2^- , мг на 100 г продукции	Относительная ошибка, %	Фотоколориметрический метод количества NO_2^- , мг на 100 г продукции	Относительная ошибка, %
Отдельная 1 с.	5	3,60	- 1,34	3,74	+ 5,6
	10	3,71	+ 1,64	3,56	+ 6,0
	15	—	—	3,32	- 6,2
	Среднее	3,65	$\pm 1,49$	3,54	$\pm 5,93$
Киевская в/с	5	1,91	+ 1,59	1,89	- 1,66
	10	1,84	- 2,1	1,88	- 2,08
	15	—	—	2,2	+ 14,5
	Среднее	1,88	$\pm 1,84$	1,92	$\pm 6,08$
Московская летняя	5	2,24	- 3,17	2,22	- 10,0
	10	2,60	+ 3,17	2,88	+ 12,0
	15	—	—	2,61	+ 1,59
	Среднее	2,52	$\pm 3,17$	2,57	$\pm 7,86$
Молдова	5	6,0	+ 0,84	5,85	- 0,68
	10	5,89	- 1,68	6,19	+ 5,1
	15	—	—	5,64	- 4,25
	Среднее	5,95	$\pm 1,26$	5,89	$\pm 3,31$

Как видно из таблицы, средняя ошибка полярографического определения иона NO_2^- в колбасных изделиях не превышает $\pm 3,17\%$. Вполне удовлетворительно для ускоренного метода.

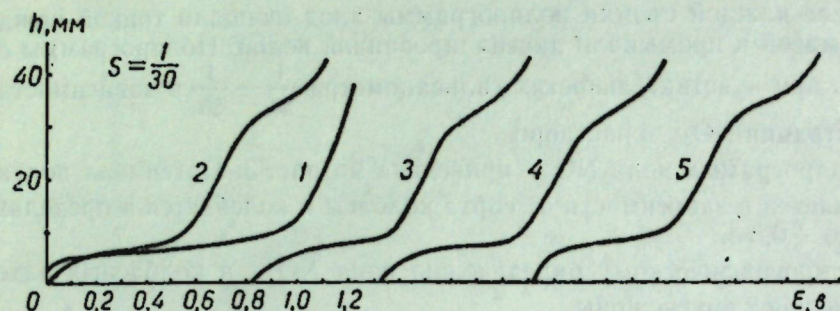


Рис. 3. Волны иона NO_2^- из вытяжки колбасы «Отдельная 1 с.»
1 фон; 2—3—4—5 волны NO_2^- (повторное определение). рН=3,1

Как видно из рис. 2, для определения иона NO_2^- в колбасных изделиях метод добавок неприменим. Было замечено, что если брать для анализа небольшие объемы вытяжки (до 10 мл), то полученные результаты методом добавок являются завышенными по сравнению с другими методами; если же брать большие объемы вытяжки (больше 10 мл) — результаты заниженные.

Для выяснения указанного обстоятельства были проведены дополнительные опыты, заключающиеся в следующем: к 5 мл испытуемой вытяжки прибавляли все возрастающее количество ионов NO_2^- . При этом диффузионный ток возрастал прямо пропорционально концентрации определяемых ионов в растворе. При увеличении объема вытяжки до 10 мл такая прямолинейная зависимость нарушается, а величина диффузионного тока при дальнейшем увеличении концентрации ионов NO_2^- почти не возрастает.

Такое нарушение прямолинейной зависимости между предельным диффузионным током и концентрацией ионов NO_2^- можно объяснить повышенной концентрацией поверхностно активных веществ, содержащихся в вытяжках из колбасных изделий.

В пользу вышеизложенного предположения говорит и тот факт, что приготовленные вытяжки после 1—2 дней мутнеют и при полярографировании дают завышенный диффузионный ток.

Исходя из вышесказанного, можно сделать заключение, что для определения ионов NO_2^- в колбасных изделиях нельзя пользоваться методом добавок.

Фотоколориметрический метод. Фотоколориметрическое определение проводилось на фотоколориметре типа ФЭК-М. Использовалась кювета с толщиной слоя 30 см.

По стандартным растворам был построен калибровочный график (рис. 4).

Применялся стандартный раствор азотистокислого натрия такой же концентрации, как и для полярографических определений.

Для составления калибровочного графика NO_2^- вносили в серию мерных колб на 100 мл соответственно 2,5, 5, 7,5, 12,5, 15 и 20 мл стандартного раствора NaNO_2 . В колбы прибавляли по 10 мл 1% раствора реактива Грисса и доводили содержимое колб дистиллированной водой до метки. По истечении 15—20 минут фотоколориметрировали, применяя синий светофильтр.

В кювете сравнения находился 0,1% раствор реактива Грисса в дистиллированной воде.

Для определения ионов NO_2^- в колбасных изделиях отбирали 5, 10 и 15 мл вытяжки и определяли количество NO_2^- описанным методом.

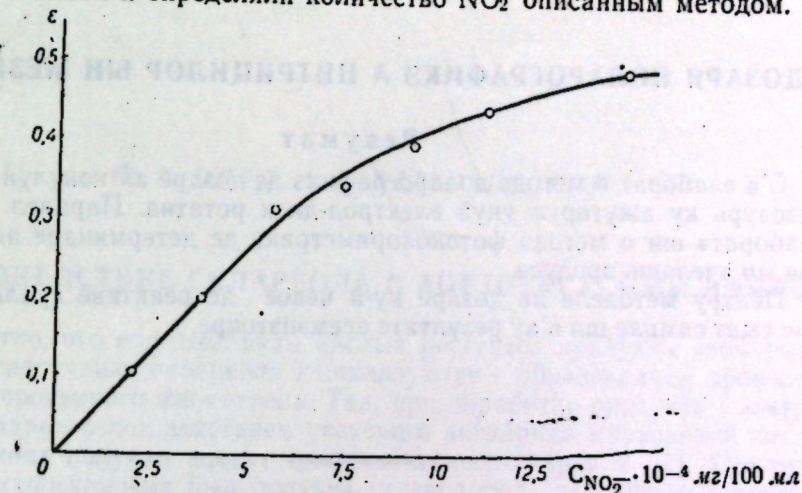


Рис. 4. Калибровочный график фотоколориметрического определения нитрит-иона.
 $C_{\text{NO}_2^-} = 1 - 1,875 \cdot 10^{-4} \text{ мг}$; 2— $3,75 \cdot 10^{-4} \text{ мг}$; 3— $5,625 \cdot 10^{-4} \text{ мг}$;
4— $7,5 \cdot 10^{-4} \text{ мг}$; 5— $9,375 \cdot 10^{-4} \text{ мг}$; 6— $1,125 \cdot 10^{-3} \text{ мг}$;
7— $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ мг}$

Результаты экспериментальных данных приведены в табл. 1. Как видно из таблицы, средняя ошибка определения не превышала $\pm 8,0\%$.

ВЫВОДЫ

1. Разработан полярографический метод, выбраны условия и рН среды для полярографического определения нитрит-иона в колбасных изделиях.
2. Разработан фотоколориметрический метод определения нитрит-иона в колбасных изделиях.
3. Методы очень просты, анализы выполняются быстро и дают сходные результаты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. П. Кравков, Основы фармакологии, ч. I, М.—Л., 1927, стр. 182.
2. М. И. Крылова, Методы санитарно-химических исследований продуктов при пищевых отравлениях, Медгиз, 1954, стр. 62—64.
3. С. И. Матрцова, А. А. Соколов, Технологический контроль в мясной и птицеперерабатывающей промышленности, М., 1958, стр. 17—22.
4. J. H. Dhont, Analyst, 85, № 1007, 1960, p. 144—146.
5. Ю. С. Ляликов, О. М. Мухамедназарова, «Известия АН Туркменской ССР», № 2, 1962.

О. М. МУХАМЕДНАЗАРОВА

ДОЗАРЯ ПОЛАРОГРАФИКЭ А НИТРИЦИЛОР ЫН МЕЗЕЛУРЬ

Резумат

С'а елаборат о методэ поларографикэ де дозаре ал ионулуй NO_2^- ын мезелурь ку ажуторул унуй электрод-диск ротатив. Паралел а фост елаборатэ ши о методэ фотоколориметрикэ де детерминаре ал ачестуй ион ын ачеляшь produse.

Пентру методеле де дозаре ну-й невое де реактиве суплиментаре. Еле сынт симпле ши н'ау резултате асемэнэтоаре.

П. Ф. ВЛАД, Г. В. ЛАЗУРЬЕВСКИЙ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СКЛАРЕОЛА С АЦЕТОУКСУСНЫМ ЭФИРОМ

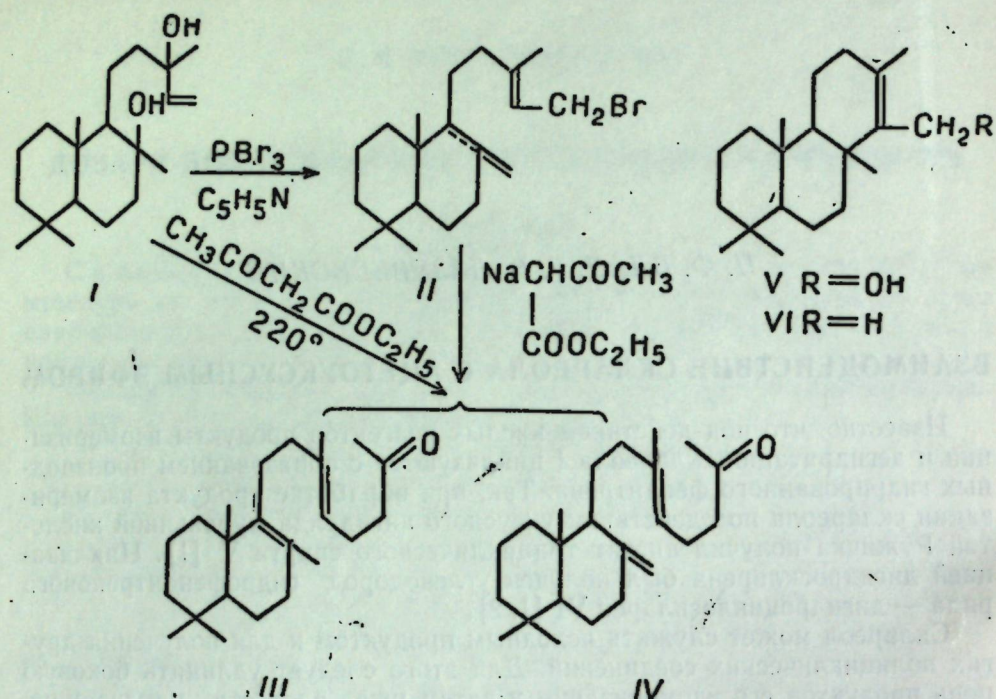
Известно, что под действием кислых реагентов продукты изомеризации и дегидратации склареола I циклизуются с образованием производных гидрированного фенантрена. Так, при обработке продукта изомеризации склареола под действием уксусного ангидрида муравьиной кислотой Ружичка получил ацетат трициклического спирта V [1]. Циклизацией дигидроскларена был получен углеводород гидрофенантренового ряда — дигидроциклоскарен VI [1, 2].

Склареол может служить исходным продуктом и для получения других полициклических соединений. Для этого следует удлинить боковую цепь продуктов его изомеризации и затем уже провести циклизацию. Один из возможных способов такого удлинения — взаимодействие склареола с ацетоуксусным эфиром, в результате которого следует ожидать образование изомерных бициклогеранилгеранилацетонов. Последние представляют интерес как промежуточные продукты в синтезе веществ с циклопентанопергидрофенантреновым скелетом. Для этого достаточно окислить их гипогалоидными кислотами и провести внутримолекулярное ацилирование полученных γ , σ -ненасыщенных кислот [3].

Бициклогеранилгеранилацетоны III и IV получались из склареола двумя путями: взаимодействием бромидов склареола с натрийацетоуксусным эфиром и по реакции Кэррола [4].

В первом случае строение продуктов реакции предопределяется строением бромидов склареола. Как было показано нами ранее, склареол при взаимодействии с трехбромистым фосфором образует смесь двух изомерных бромидов, различающихся положением двойных связей II [5]. В соответствии с этим удалось показать, что полученный кетон также является смесью двух изомеров. В инфракрасном спектре продукта реакции присутствуют частоты 1643 и 889 см^{-1} , характерные для семициклической двойной связи. Однако в спектре полученного из него семикарбазона эти частоты отсутствуют, что служит доказательством наличия в продукте реакции второго изомера III. Его семикарбазон плавится при 156,5—157,5°, 2,4-динитрофенилгидразон — при 101—102°. Выделить семикарбазон изомера IV в индивидуальном состоянии не удалось из-за сравнительно малого содержания его в смеси.

Проще и со сравнительно хорошим выходом бициклогеранилгеранилацетоны получались из склареола по реакции Кэррола [4]. При нагревании склареола с ацетоуксусным эфиром при 140—180° последний переэтерифицируется с образованием диацетоацетата склареола. Дальнейшее повышение температуры до 220° приводит к пиролитическому разложению полученного диацетоацетата, причем эфирная группа при C_8 отщепляется с образованием двойной связи, а вторая — при C_{13} претерпевает внутримолекулярную перегруппировку с одновременным выделе-



нием двуокиси углерода и дает γ, σ -ненасыщенный кетон. Частично и при C_{13} идет отщепление эфирной группы, чем объясняется образование примесей скларенов. В инфракрасном спектре полученного кетона есть частоты, характерные для семициклической двойной связи. 2,4-динитрофенилгидразон плавится при $86-87^\circ$. В этом случае в продукте реакции преобладает, по-видимому, изомер с 8(20) двойной связью. Это согласуется с имеющимися в литературе данными по пиролизу сложных эфиров третичных экваториальных спиртов [6].

Интересно отметить, что при долгом стоянии у семикарбазона кетона III появляется тонкий, приятный запах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Взаимодействие склареола с натрийацетоуксусным эфиром. Этилат натрия, приготовленный из 5,3 г натрия и 130 мл абсолютного спирта, смешивали с 19 мл свежеперегнанного ацетоуксусного эфира и полученный раствор охлаждали до -13° . Поддерживая указанную температуру, добавляли за полчаса при энергичном перемешивании 41,1 г бромида склареола, полученного по ранее описанной методике из 38,5 г склареола [5]. Перемешивали три часа при температуре $-10^\circ \div -5^\circ$, пять часов при 20° и оставляли на ночь. На следующий день медленно добавляли при 80° 200 мл 10% раствора едкого кали и перемешивание продолжали при той же температуре еще три с половиной часа. По охлаждении реакционной смеси масляный слой отделяли, водный несколько раз экстрагировали эфиром, масляный слой объединяли с эфирными вытяжками, промывали водой и сушили безводным сульфатом натрия. Эфир отогнали и получили 35,2 г вязкой жидкости n_D^{17} 1,5147, которую фракционировали при 2 мм: 1) при температуре до $188^\circ-2,6$ г; 2) $188-193^\circ-28,7$ г;

3) остаток 2,9 г. Вторая фракция является смесью кетонов III и IV. (выход в расчете на склареол 69,7%):

$n_D^{21.5}$ 1,5122. Найдено %: С 83,22; 83,41; Н 11,58; 11,50.
Для $C_{23}H_{38}O$ рассчитано %: С 83,57; Н 11,58.

Содержание кетогруппы оксимированием 98,5%. В ИК спектре присутствуют частоты 1719 см^{-1} ($>C=O$), $1643,889 \text{ см}^{-1}$ ($>C=CH_2$). Семикарбазон т. пл. $156,5-157,5^\circ$ (из метанола и из смеси метанола с хлороформом 3:1). В ИК спектре семикарбазона частоты, характерные для семициклической двойной связи, отсутствуют.

Найдено %: С 74,30; 74,22; Н 11,02; 10,80.
Для $C_{24}H_{41}ON_3$ рассчитано %: С 74,37; Н 10,66.

2,4-динитрофенилгидразон т. пл. $101-102^\circ$ (из метанола).

Взаимодействие склареола с ацетоуксусным эфиром. 10 г склареола и 13,5 мл свежеперегнанного ацетоуксусного эфира нагревали в колбе Фаворского в течение трех часов: вначале при температуре $140-180^\circ$ до прекращения отгонки спирта (один час) и потом при $210-220^\circ$ до прекращения выделения двуокиси углерода (два часа). Всего отогналось 5,7 мл этилового спирта. Избыток ацетоуксусного эфира отгоняли в вакууме, а остаток оставляли стоять в холодильнике. Выпал 1 г дегидрацетовой кислоты (т. пл. $110-111^\circ$). Ее отфильтровывали, а жидкий остаток (10 г) хроматографировали на 200 г окиси алюминия II ак. по Брокману [7]. Фракции отбирали по 50 мл каждая. Ход хроматографии дан в табл. 1.

Таблица 1
Ход хроматографии

№ фракции	Растворитель	Вес фракции, г	n_D^{14}
1	петр. эф.	0,81	1,5184
2	"	1,17	1,5200
3	"	1,13	1,5125
4	"	0,69	1,5125
5	"	0,39	1,5125
6-14	"	1,84	1,5125
15	"	—	—
16-17	петр. эф: бензол 4:1	0,64	1,5125
18-23	"	0,96	1,5125
24-38	"	1,02	1,5125
39	"	—	—
40-43	бензол	0,31	1,5123
44	"	—	—
45-53	диэтил. эфир	0,54	крис.
	Всего . . .	9,6	

Как видно из таблицы, в начале хроматографирования вымывалось небольшое количество скларенов (фракции № 1 и № 2). Кетонная часть элюировалась петролейным эфиром, смесью петролейного эфира с бензолом и бензолом. Кетонные фракции (3—43) объединяли и перегоняли при 188—190°/2 мм. Выход — 6,12 г (57,2%). Содержание кетогруппы оксимированием 98,8%. В ИК спектре присутствуют частоты 1715 см⁻¹ (>C=O), 1646,890 см⁻¹ (>C=CH₂).

$n_D^{21.5}$ 1,5104. Найдено %: С 83,30; 83,62; Н 11,20; 11,35.

Для С₂₃Н₃₈О рассчитано %: С 83,57; Н 11,58.

2,4-динитрофенилгидразон т. пл. 86—87° (из петролейного эфира). С 2,4-динитрофенилгидразоном с т. пл. 101—102° дает депрессию. Диэтиловым эфиром вымывается дополнительно 0,54 г дегидрацетовой кислоты.

ВЫВОДЫ

При взаимодействии бромида склареола с натрийацетоуксусным эфиром, а также при непосредственном взаимодействии склареола с ацетоуксусным эфиром (реакция Кэррола) получают изомерные бициклогеранилгеранилацетоны.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Ruzicka, L. L. Engel, W. H. Fischer, Helv. Chim. Acta, 21, 364 (1938).
2. G. Ohloff, Ann., 617, 134 (1958).
3. M. F. Ansell, S. S. Brown, J. Chem. Soc., 2955 (1958).
4. Л. А. Яновская, Усп. хим., 28, 948 (1959).
5. П. Ф. Влад, Г. В. Лазурьевский, «Известия АН МССР», № 12 (90), 1961.
6. G. Ohloff, Helv. Chim. Acta, 41, 845 (1958).
7. H. Brockman, H. Schodder, Ber., 74, 73 (1941).

П. Ф. ВЛАД, Г. В. ЛАЗУРЬЕВСКИЙ

АКЦИУНЯ РЕЧИПРОКЭ ДИНТРЕ СКЛАРЕОЛЭ ШИ АЧЕТОАЧЕТАТУЛ ДЕ ЕТИЛ

Резумат

А фост студиятэ, пе де-о парте, акциуня речипрокэ динтре бромуря склареолей ши компусул натрик ал ачетоачетатулуй де етил ши, пе де алтэ парте, акциуня директэ а ачетоачетатулуй де етил асупра склареолей (реакция Кэррол).

Ын примул каз, алкэтуинца компусулуй кэпэат есте предестинатэ де алкэтуинца бромурей склареолей, каре, дупэ кум а фост индикат ын-тр'о лукраре пречедентэ констэ динтр'ун аместек де дой изомерь, ын каре аранжаря легэтурилор дубле есте диферитэ. Ын деплинэ конкорданцэ ку ачест фапт продусул реакцией есте ун аместек де дой изомерь III ши IV ай бичиклогеранилгеранилачетоней, ын каре превалязэ изомерул III.

Ын ал дойля каз, кынд склареола реакциязэ ку ачетоачетатул де етил ын ынвоелиле реакцией Кэррол (ынкэлзиря компонентелор пынэ ла 220°), ын аместекул резултат предоминэ изомерул ку о легэтурэ дублэ экзометиленикэ IV. Ачест фапт есте ын акорд ку дателе литераре приви-тоаре ла пиролиза эстерилор алкоолурилор экваториале терциаре.

И. В. ТЕРЕНТЬЕВА, В. А. БОЛЯК

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БРЕВИКОЛЛИНА

Алкалоид бревиколлин, выделенный из осоки парвской [1, 2], оказался интересным веществом не только по химическим, но и по фармакологическим свойствам. Клинические испытания дихлоргидрата бревиколлина показали, что он может быть использован в качестве нового ганглиоблокирующего средства. В связи с этим возникает задача разработки технологической схемы его производства, а также методов количественного определения бревиколлина в сырье, полупродуктах и в готовом препарате.

Бревиколлин имеет в УФ спектре специфические полосы поглощения при $\lambda_{\text{макс}}$ 244, 288 и 338 м μ . Наиболее характерными полосами являются две последние. Молекулярные коэффициенты погашения ϵ при этих максимумах для чистого препарата с т. пл. 223—223,5° равны соответственно 14330 и 6230, а отношение $\frac{\epsilon_{288}}{\epsilon_{335}} = 2,30$ (или, что то

же самое, $\frac{D_{288}}{D_{335}}$, где D наблюдаемая величина погашения) сохраняется постоянным для различных образцов бревиколлина и остается близким к этой величине для суммы алкалоидов, выделенной из растения. На этом основании представляется возможным использовать определение интенсивностей поглощения растворов, содержащих бревиколлин, для его количественного определения [3].

Прежде всего было установлено, что в пределах рабочих концентраций порядка 10⁻⁴ моль/л поглощение растворов бревиколлина и его дихлоргидрата подчиняется закону Ламберта и Бера. Был определен удельный коэффициент погашения $D_{1\text{см}}^{1\%}$. Эта величина для бревиколлина-основания при 288 м μ в спирте равна 540 (среднее из 20 определений).

УФ спектр дихлоргидрата бревиколлина имеет полосы поглощения при $\lambda_{\text{макс}}$ 262,305 и 370 м μ . Удельный коэффициент поглощения для препарата с т. пл. 272—273° равен 375 при 305 м μ в 0,1 н. HCl (среднее из 15 определений).

Определение содержания бревиколлина в растении мы проводили по следующей методике. Около 1 г (точная навеска) растения, измельченного до размеров частиц 1—1,5 мм, помещали в колбу на 50 мл и заливали 20 мл 2%-ного раствора серной кислоты. Смесь тщательно перемешивали в течение нескольких минут и оставляли для настаивания. На следующий день, после вторичного перемешивания, экстракт отфильтровывали. 5 мл прозрачного фильтрата переносили пипеткой в делительную воронку, подщелачивали 20%-ным раствором аммиака и исчерпы-

вающе извлекали эфиром (5—6 раз по 10 мл). Полученный эфирный раствор алкалоидов сушили прокаленным сульфатом натрия, а затем эфир отгоняли досуха. Остаток растворяли в 10 мл спирта и количественно переносили в мерную колбу на 25 мл. 1 мл полученного раствора, взятый микропипеткой, переносили в другую колбу, разбавляли в 10 мл спирта и спектрофотометрировали.

Результаты спектрофотометрического определения бревиколлина в растении приводятся ниже (данные на воздушно сухое сырье):

Повторность	Навеска растения z	D_{288}	D_{338}	$\frac{D_{288}}{D_{338}}$	Содержание бревиколлина %
1	1,3214	0,425	0,201	2,11	0,52
2	1,1847	0,355	0,160	2,22	0,56
1	1,0748	0,245	0,115	2,13	0,41
2	1,1780	0,276	0,125	2,21	0,45
1	1,2728	0,336	0,154	2,18	0,49
2	1,1541	0,334	0,155	2,15	0,53
1	1,2410	0,386	0,179	2,16	0,57
2	1,1883	0,360	0,164	2,20	0,56
1	1,0025	0,225	0,103	2,18	0,42
2	1,0012	0,177	0,082	2,16	0,47

Прежними многочисленными определениями с помощью весового и объемного методов анализа было установлено, что содержание алкалоидов в осоке парвской колеблется от 0,3 до 0,5%.

Для анализа использовали образцы растения различных сроков сбора и места произрастания. Постоянство отношения $\frac{D_{288}}{D_{338}}$ и близость этого значения к величине для чистого препарата указывает на то, что в полученной описанным способом сумме алкалоидов не содержится веществ, поглощающих в характерных для бревиколлина областях спектра, и предлагаемый метод можно использовать в качестве аналитического.

С этой целью мы измеряли экстинкцию спиртового раствора суммы алкалоидов, полученного вышеописанным способом, при 288 мμ. Процентное содержание бревиколлина рассчитывали по формуле:

$$\% \text{ бревиколлина} = \frac{4 \cdot D_{288} \cdot v \cdot n}{D_{1\text{см}}^{1\%} \cdot d \cdot p} \quad (1)$$

где D_{288} — экстинкция при 288 мμ;

$D_{1\text{см}}^{1\%}$ — удельное погашение, равное для бревиколлина 540;

v — объем мерной колбы, мл;

n — число разбавления;

d — толщина кюветы, см (мы пользовались кюветой в 1 см);

p — навеска, г.

Для определения бревиколлина в сумме алкалоидов навеску около 5 мг растворяли в мерной колбе на 50 мл в спирте. 1 мл полученного раствора разбавляли в 10 или в 20 мл спирта и измеряли экстинкцию при 288 мμ.

Навеска, мг	Объем, мл	Разбавление	D_{288}	% бревиколлина
5,310	50	10	0,498	86,84
5,397	50	10	0,502	86,50
4,991	50	10	0,470	87,20
4,962	50	10	0,466	86,90

Процентное содержание рассчитывали по формуле:

$$\% \text{ бревиколлина} = \frac{1000 \cdot D_{288} \cdot v \cdot n}{D_{1\text{см}}^{1\%} \cdot d \cdot p} \quad (2)$$

где буквенные обозначения сохраняют те же значения, что и в формуле (1). Навеска (p) дается в мг.

Дихлоргидрат бревиколлина анализировали в растворе 0,1 н. HCl. Навеску около 5 мг растворяли в мерной колбе на 50 мл. 1 мл полученного раствора разбавляли в 10 мл 0,1 н. HCl и измеряли экстинкцию при 305 мμ.

Навеска, мг	Объем, мл	Разбавление	D_{305}	% дихлоргидрата бревиколлина
5,111	50	10	0,381	99,37
5,555	50	10	0,418	100,33
5,051	50	10	0,376	99,25
4,982	50	10	0,376	100,64
5,293	50	50	0,075	99,46

Расчетная формула аналогична формуле 2.

$$\% \text{ дихлоргидрата бревиколлина} = \frac{1000 \cdot D_{305} \cdot v \cdot n}{D_{1\text{см}}^{1\%} \cdot d \cdot p} \quad (3)$$

$$D_{1\text{см}}^{1\%} = 375.$$

В лечебных целях предполагается применять бревиколлин в виде 3%-ного водного раствора его хлористоводородной соли. Для анализа 2 мл такого раствора, отмеренного пипеткой, переносили в мерную колбу на 25 мл, раствор доводили до метки 0,1 н. соляной кислотой. Из полученного раствора отбирали микропипеткой 0,1 мл и снова разбавляли в мерной колбе на 25 мл. Экстинкцию измеряли при 305 мμ на фоне 0,1 н. HCl.

V_1	V_2	D_{305}	% дихлоргидрата бревиколлина
2	0,02	0,080	3,33
2	0,1	0,380	3,17
2	0,1	0,381	3,17
2	0,2	0,758	3,16

Расчет производили по формуле:

$$\% \text{ дихлоргидрата бревиколлина} = \frac{D_{305} \cdot \frac{25}{v_1} \cdot \frac{25}{v_2}}{D_{1\text{см}}^{1\%} \cdot d}, \quad (4)$$

где v_1 и v_2 — используемые для анализа объемы растворов. Остальные значения, как в формуле 3.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что растворы бревиколлина и его дихлоргидрата в концентрациях порядка 10^{-4} моль/л подчиняются законам Ламберта и Бера.
2. Разработаны методики спектрофотометрического определения бревиколлина в экстрактах, в сумме алкалоидов и дихлоргидрата бревиколлина в чистом препарате и в растворах.

ЛИТЕРАТУРА

1. И.В. Терентьева, Г. В. Лазурьевский, ЖОХ, 27, 3170 (1957).
2. «Алкалоидоносные растения Молдавии», Сб. под редакцией Г. В. Лазурьевского, Кишинев, изд-во «Штиинца», 1960.
3. А. Гиллем, Е. Штерн, Электронные спектры поглощения органических соединений, Изд. иностр. лит., М., 1957.

И. В. ТЕРЕНТЬЕВА, В. А. БОЛЯК

ДЕТЕРМИНАРЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИКЭ А БРЕВИКОЛЛИНЕИ

Резумат

Се пропуне о методэ спектрофотометрикэ де детерминаре а бревиколлиней ын материй приме, екстракте ши аместек де алкалоизь. Прочедуел елаборат констэ ын екстражеря алкалоизилор дин пробеле де анализат ши детерминаря екстинкцией солуциилор алкооличе а препарате лор обцинуте ла 288 $m\mu$. Се дау формулеле де калкул. Се дескрие де асеменя прочедеул де анализэ а диклорхидратулуй де бревиколлинэ ши а солуциилор, каре концин ачастэ саре. Детерминаря екстинкцией ын аша казурь се фаче ын ачид клорхидрик 0,1 н. ла 305 $m\mu$.

Деораче бревиколлина есте пропусэ ка ремедну медицинал, методеле авантажоасе де анализэ вор фи утиле ын контролул продучерий ачестуй препарат.

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

К ВОПРОСУ ОБРАЗОВАНИЯ ГИПСОПОЛИМЕРОВ

II. Получение гипсополимера на водной эмульсии фуриловой смолы

Рядом исследований [1, 2, 3] доказано, что введение в состав минеральных вяжущих композиций водорастворимых высокомолекулярных соединений улучшает структурно-механические свойства получаемых изделий. Однако в связи с тем, что выбор водорастворимых полимеров ограничен, работы по введению полимерных материалов в композиции с минеральными вяжущими веществами проводились с водными дисперсиями полимеров—эмульсиями и латексов. Этот способ дал возможность значительно увеличить ассортимент применяемых смол, что, в свою очередь, привело к созданию целого ряда новых строительных материалов, обладающих специфическими свойствами. Указанные свойства обуславливаются наличием в названных композициях двух факторов, влияющих на прочностные характеристики изделий: прочность, обусловленная минеральным вяжущим веществом, и прочность, обуславливаемая наличием полимерного вяжущего вещества.

Надо отметить, что полимерное вяжущее вещество в названных композициях является одновременно и связующим.

Механизм взаимодействия указанных двух активных составляющих в настоящее время еще изучен недостаточно, однако по большинству мнений [4] происходит взаимодействие между минеральным вяжущим веществом и водой с образованием частиц минерального связующего, а полимерное составляющее, распределяясь равномерно в массе вещества, улучшает сцепление частиц друг с другом. Таким образом, прочностные структурно-механические свойства полимербетонов зависят от наличия комплексного вяжущего, состоящего из минерального и полимерного вяжущих веществ [5], от свойств применяемых материалов, от соотношения этих двух компонентов, от степени полимеризации полимера и т. д.

Необходимо отметить, что большинство работ по получению полимербетонов посвящено цементным растворам и лишь небольшое количество работ — гипсам.

В ряде работ [3, 6] проведены исследования по получению гипсополимеров с использованием водорастворимых смол (НСМ-11, карбамидных), а также водных эмульсий полимеров (фенольно-формальдегидных, карбамидных).

В настоящей работе были исследованы возможности получения гипсополимера затворением гипса на водной эмульсии фуриловой смолы. Для этой цели приготавливали эмульсию фуриловой смолы различной концентрации из расчета на то, чтобы на каждые 100 г сухого гипса приходилось 5, 10, 15% смолы, находящейся в виде эмульсии в определенном количестве воды. Кроме того, выяснялось влияние глубины полимеризации фуриловой смолы на прочность гипсополимера, для чего время варки изменялось в пределах от 30 до 90 минут по следующей методике.

В 40 мл воды растворяли 1 г декстрина (эмульгатор), 0,2 г солянокислого анилина (катализатор) и нужное количество фурилового спир-

та. Смесь нагревали при температуре 95—100°C в круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником и механической мешалкой, в течение 30, 60 и 90 минут. При этом образовалась эмульсия, цвет которой менялся от желтой до светло-коричневой в зависимости от времени варки и концентрации исходных веществ. Раствор охлаждали до комнатной температуры. При комнатной температуре полученные эмульсии обладали различной устойчивостью в зависимости от исходной концентрации фурилового спирта и времени эмульсионной полимеризации. Об устойчивости эмульсии судили по разделению на два слоя после остывания на протяжении 30 минут (табл. 1).

Таблица 1

Время варки мин	Устойчивость эмульсий		
	Содержание фурилового спирта, %		
	5	10	15
30	устойчива	устойчива	слабо устойчива
60	.	.	неустойчива
90	.	слабо устойчива	.

Однако даже для слабоустойчивых и неустойчивых эмульсий при хорошем взбалтывании перед затворением и хорошим перемешиванием в процессе затворения удавалось получить однородное гипсовое тесто с равномерным распределением полимера.

Полученное гипсовое тесто формовали в кубики размером 4×4×4 см. Для уплотнения материала формы помещали на ручной вибростол и подвергали вибрации в течение 30 секунд (30 ударов). Кубики освобождали от формы через 2—2,5 часа после заливки и оставляли на воздухе в течение 24 часов. После суточного предварительного вызревания образцы подвергались термообработке по следующему режиму: 6 часов при 60°, 6 часов при 75° и 6 часов при 90°C последовательно. В процессе термообработки образцы становились коричневыми.

Данные по нарастанию прочности в процессе термообработки приводятся на рис. 1. Как видно из кривых, приведенных на рисунке, прочность образцов, полученных при различных содержаниях смолы и при разном времени эмульсионной полимеризации, резко отличается от прочностной изделий, полученных по тем же рецептурам, только без предварительной эмульсионной полимеризации (кривые 0).

Как показали наши исследования, приведенный режим термической обработки следует считать оптимальным, так как увеличение температуры термообработки свыше 100°C приводит к падению прочности образцов за счет дегидратации кристаллов гипса, а увеличение времени термообработки свыше 18 часов никаких видимых улучшений результатов не дает.

Одновременно исследовался характер наращивания прочности образцов при воздушно сухом созревании. Для этой цели образцы, изготовленные по той же рецептуре, оставались на воздушно сухое созревание и испытывались на 3, 14 и 28-й день. Результаты приведены на рис. 2.

Как видно из кривых, приведенных на рисунке, характер нарастания прочности при воздушно сухом созревании аналогичен характеру нарастания прочности при термообработке.

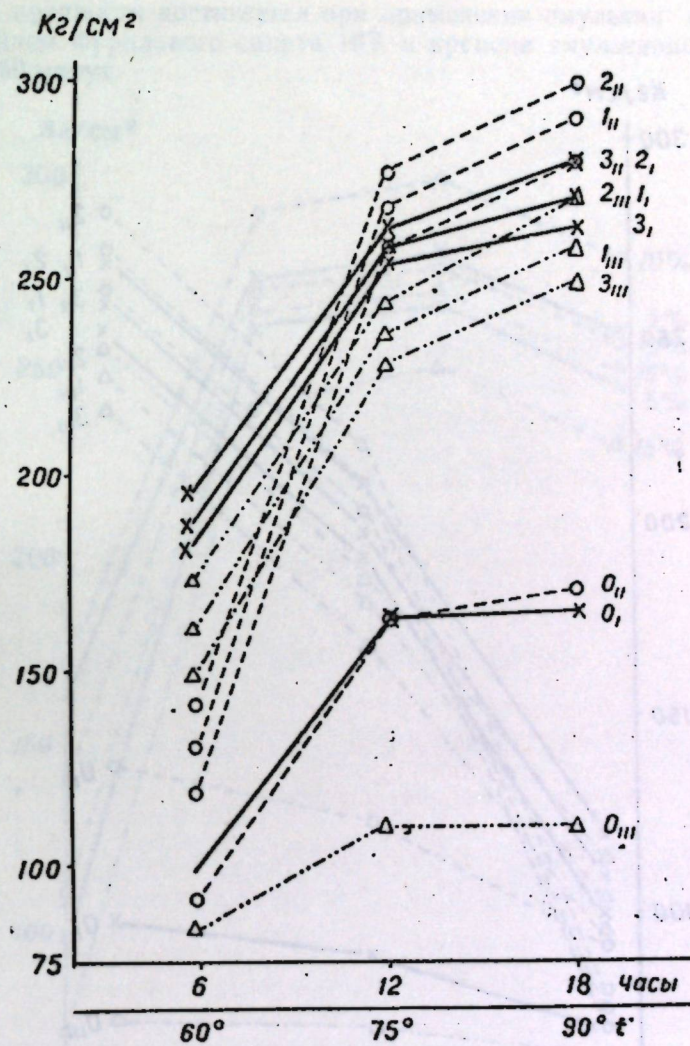


Рис. 1. Рост прочности на сжатие в процессе термообработки образцов:
0 — время эмульсионной полимеризации 0 мин, 1 — 30 мин, 2 — 60 мин, 3 — 90 мин;
I — содержание смолы 5%, II — 10%, III — 15%

На 28-й день прочность образцов достигает почти тех же значений, что и при термической обработке.

На рис. 3 приводится зависимость влияния времени варки эмульсии и ее концентрации на максимальную прочность образцов как при термической обработке, так и при воздушно сухом созревании. Как видно из кривых, продолжительность варки и концентрация смолы одинаково влияют на прочность при обоих видах созревания.

Обсуждение результатов

Из анализа кривых рис. 1 и 2 видно, что время эмульсионной полимеризации не оказывает большого влияния на окончательную прочность образцов. Разброс показателей прочности на сжатие для образцов, за-

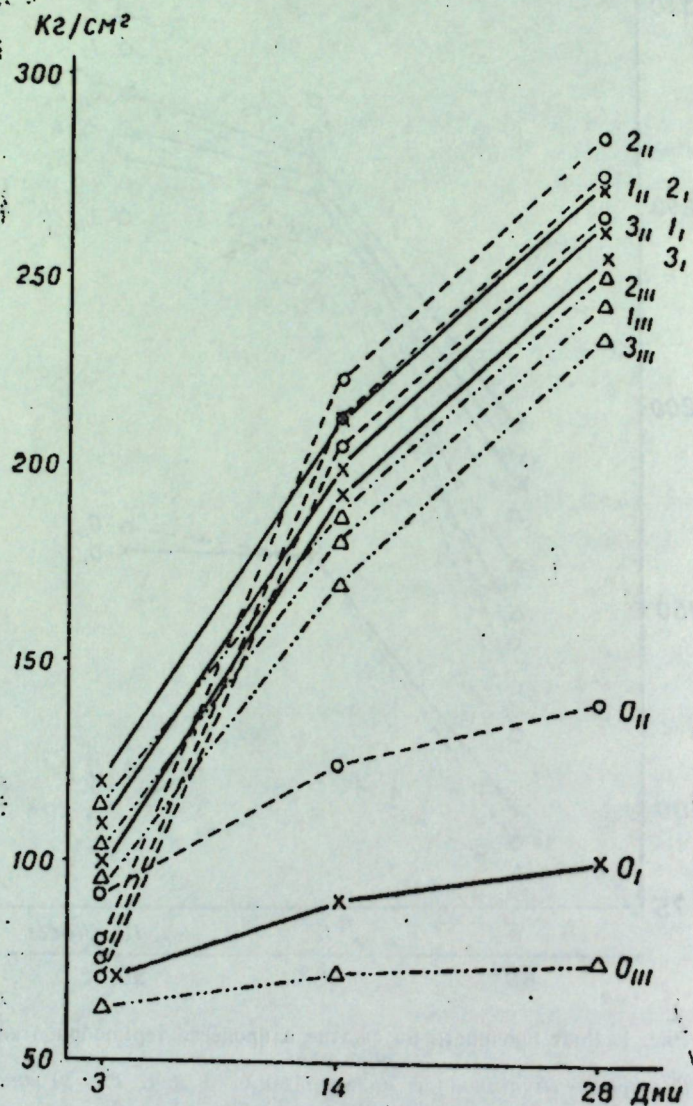


Рис. 2. Рост прочности на сжатие в процессе воздушно-сухого созревания образцов:
 0 — время эмульсионной полимеризации 0 мин, 1 — 30 мин, 2 — 60 мин, 3 — 90 мин;
 I — содержание смолы 5%, II — 10%, III — 15%

творенных на эмульсиях различного времени варки, лежит в пределах 20 кг/см^2 как для образцов, подвергшихся термической обработке, так и для образцов воздушно-сухого созревания.

Доказательством упрочняющего действия эмульсии полимера является тот факт, что образцы, приготовленные из тех же компонентов, только без предварительной эмульсионной полимеризации, имеют прочность значительно меньшую (кривые 0 на рис. 1 и 2).

Из анализа кривых, показывающих влияние времени эмульсионной полимеризации, то есть фактически глубину полимеризации на максимальную прочность гипсополимера (рис. 3), видно, что максимальное

значение прочности достигается при применении эмульсии с исходным содержанием фурилового спирта 10% и времени эмульсионной полимеризации 60 минут.

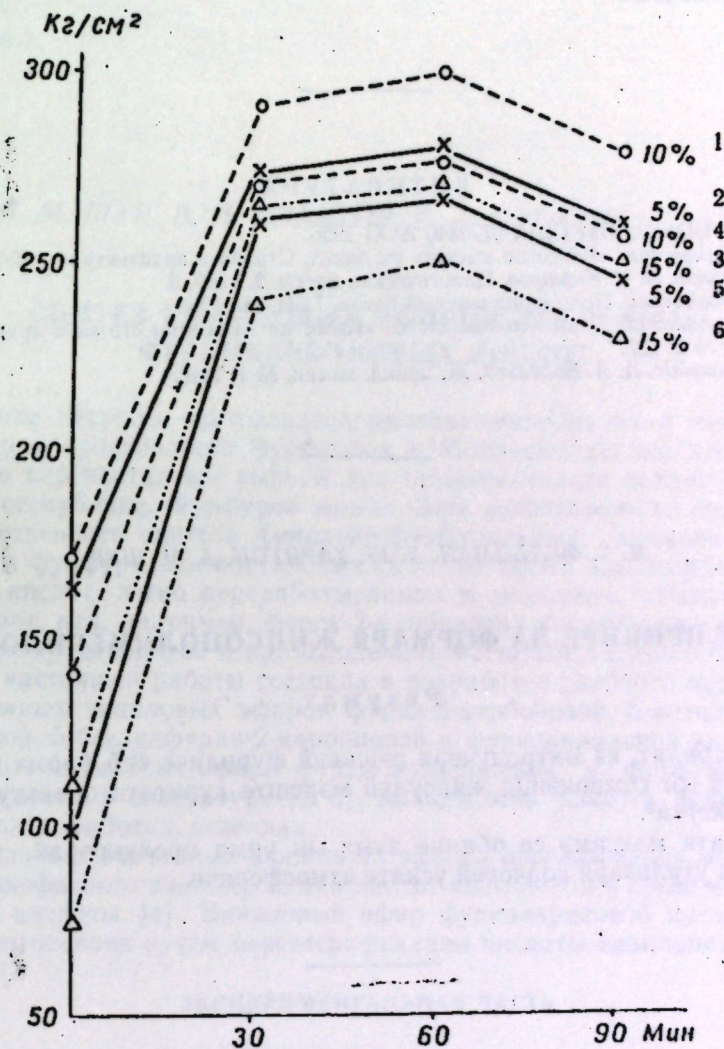


Рис. 3. Влияние времени эмульсионной полимеризации на максимальную прочность на сжатие.
 1, 2, 3 — прочность при термообработке, 4, 5, 6 — прочность при воздушно-сухом созревании

Из этих же кривых видно, что время эмульсионной полимеризации в исследованных пределах незначительно влияет на прочностные характеристики образцов. Разница в прочности между максимальными и минимальными значениями лежит в пределах $\pm 10 \text{ кг/см}^2$.

ВЫВОДЫ

1. Исследован процесс получения гипсополимера на водной эмульсии фуриловой смолы.
2. Получен гипсополимер, обладающий прочностью на сжатие в 300 кг/см^2 .

3. Изделие приобретает максимальную прочность как при термообработке, так и при воздушно сухом созревании, что позволяет рекомендовать указанную рецептуру для внедрения на заводах, не располагающих термопечами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бифельд, Шаннон Пат США 2770840 20.XI 1956.
2. М. С. Климушкин, «Известия высших уч. завед. Стр.-во и архитектура», № 6, 1958, 3.
3. Н. А. Иванов, А. С. Коршуев, Пластические массы, 2, 1959, 6.
4. Ю. С. Черкинский, Полимерцементный бетон, ГСИ, М., 1960.
5. Ю. С. Черкинский, В. М. Калашникова, «Известия Академии стр.-ва и архит. СССР», 1959, № 2, 122.
6. А. А. Ваншейдт, А. А. Васильев, Ж. прикл. химии, № 1, 1946.

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

КУ ПРИВИРЕ ЛА ФОРМАРЯ ЖИПСОПОЛИМЕРИЛОР

Резумат

С'а стабилит, кэ ынтродучеря рэшиней фуриличе суб формэ де емулсие апоасэ ын компоненца жипсулуй мэреште дуритатя объектулуй пынэ ла 300 кг/чм².

Дуритатя максимэ се общине атыт ын урма прелукрэрий термиче, кыт ши ла утилизаря коачерей ускате атмосфериче.

А. М. ШУР, В. И. СПЕКТОР, Т. А. БОГДАНОВСКАЯ

СИНТЕЗ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ НЕКОТОРЫХ ФУРАНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Большие ресурсы пентозаносодержащих материалов и намеченная организация производства фурфурола в Молдавии делают этот альдегид особо перспективным сырьем для промышленного получения полимеров в республике. Фурфурол может быть использован не только для непосредственного синтеза фенольно-фурфурольных, мочевино-фурфурольных и фурфурольно-ацетоновых смол, но также для получения карбоновых кислот, легко перерабатываемых в мономеры. Некоторые из этих кислот, как, например, фуран-2-карбоновая кислота, уже в настоящее время производятся в промышленном масштабе в США и Англии [1].

Цель настоящей работы состояла в разработке удобного метода синтеза сложных виниловых эфиров фуран-2-карбоновой, 5-метилфуран-2-карбоновой, 5-бензилфуран-2-карбоновой и фурилакриловой кислот. Хотя сложные виниловые эфиры фуран-2-карбоновой и фурилакриловой кислот описаны в литературе [2, 3], выходы этих веществ, приведенные в цитируемых работах, невелики.

Для синтеза названных виниловых эфиров использовался метод прямого жидкофазного винилирования кислот ацетиленом в среде монохлоруксусной кислоты [4]. Виниловый эфир фурилакриловой кислоты был также приготовлен путем перэтерификации кислоты винилацетатом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества

Фуран-2-карбоновая кислота синтезировалась по реакции Канинциро [5] из фурфурола и дважды перекристаллизовывалась из воды с активированным углем. Температура плавления 125—129°C.

5-Метилфуран-2-карбоновая кислота [6] получалась по схеме: фурфурол → фуран-2-карбоновая кислота → метиловый эфир фуран-2-карбоновой кислоты → метиловый эфир 5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты → метиловый эфир 5-метилфуран-2-карбоновой кислоты → 5-метилфуран-2-карбоновая кислота. После двукратной перекристаллизации из воды синтезированная кислота плавилась при 107—108°C, имела кислотное число, равное 421,5.

5-Бензилфуран-2-карбоновая кислота [6] синтезировалась по схеме, аналогичной той, которая использовалась для получения 5-метил-2-карбоновой кислоты с тем различием, что метиловый эфир-5-хлорметилфуран-2-карбоновой кислоты перерабатывался в метиловый эфир 5-бензилфуран-2-карбоновой кислоты, который потом гидролизировался в свобод-

ную кислоту. После перекристаллизации кислота плавилась при 103—104°C. Кислотное число — 252.

Фурилакриловая кислота [7] синтезировалась по реакции Перкина из фурфуrolа, уксусного ангидрида и безводного уксуснокислого натрия. После перекристаллизации кислота плавилась при 140°C и имела кислотное число, равное 405,6.

Получение сложных виниловых эфиров методом прямого винилирования

Промытый раствором бихромата калия в серной кислоте, раствором едкого натра и высушенный хлористым кальцием ацетилен пропускался при энергичном перемешивании через расплавленную смесь исследуемой кислоты и монохлоруксусной кислоты, содержащую следы гидрохинона и бихромата калия. Катализатором служили соли ртути, образующиеся в результате добавления окиси ртути. Реакционным сосудом служила трехгорлая колба, снабженная обратным холодильником, вводной трубкой для ацетилена и мешалкой с затвором. Температура реакции в зависимости от температуры плавления смеси кислот поддерживалась в интервале 80—90°. Давление в замкнутой реакционной системе колебалось в пределах 250—320 мм бромформенного столба; для удаления накапливающегося воздуха система периодически продувалась ацетиленом.

После прекращения поглощения ацетилена (в среднем через 4—5 часов) содержимое колбы охлаждалось, центрифугировалось, отфильтровывалось от твердых веществ, промывалось холодной водой, раствором карбоната или бикарбоната натрия, снова водой и высушивалось над прокаленным сульфатом натрия. Полученная при этом жидкость подвергалась вакуумной перегонке. Фракция, собранная при 50° и 20 мм рт. ст., представляла собой виниловый эфир монохлоруксусной кислоты. Остальные собранные фракции затем ректифицировались на колонке (40 см, наполнитель — стеклянные кольца) под вакуумом в токе азота. Результаты проведенных синтезов и исследования полученных эфиров приведены в табл. 1 и 2. Все эфиры представляли собой жидкости с характерным запахом.

Таблица 1

Загрузка компонентов и условия реакции

Виниловые эфиры кислот	Загрузка реагентов, г			Температура реакции, °C	Давление в системе, мм бромформенного столба	Время реакции "	Выход, рассчитанный на исходную кислоту, %
	исходная кислота	монохлоруксусная кислота	окись ртути*				
Фуран-2-карбоновой . . .	15,0	15,0	3,0	80	250—320	3,5	65
5-Метилфуран-2-карбоновой	25,0	20,0	5,0	80	.	4,0	70
5-Бензилфуран-2-карбоновой	20,0	15,0	5,0	80	.	4,0	68
Фурилакриловой	50,0	50,0	10,0	90	.	5,0	56

* Замечено, что поглощение ацетилена идет лучше, если рассчитанное количество окиси ртути загружать в реакционную смесь не сразу, а периодически, порциями. Это, по-видимому, связано с быстрой пассивацией и восстановлением катализатора.

Таблица 2

Анализ синтезированных эфиров

Виниловые эфиры кислот	Температура кипения (мм рт. ст.)		n_D		d_{20}^4		M_{RD}			C, %		H, %	
	найден	литера-турная	найден	литера-турная	найден	литера-турная	найден	вычис-ленная	найден	вычис-ленная	найден	вычис-ленная	найден
Фуран-2-карбоновой	86°(19) 63°(5)	182—184 70—73 (10)	1,5001	1,5060	1,1461	1,1127 (при 27°C)	35,59	34,22	+1,37	73,32	73,69	5,49	5,30
5-Метил-фуран-2-карбоновой	56(2)	—	1,5059	—	1,155	—	39,12	38,84	+0,28	73,32	73,69	5,49	5,30
5-Бензилфуран-2-карбоновой	134—136 (3—4)	—	1,5675	—	1,151	—	64,76	62,95	+1,81	73,32	73,69	5,49	5,30
Фурилакриловой	82(2)	88—89 (5)	1,5838	1,5849	1,122	1,1212	48,96	42,99	+5,97	66,06	65,85	5,23	4,91

Синтез винилового эфира фурилакриловой кислоты методом переэтерификации

В колбу, снабженную ловушкой Дина и Старка, которая в свою очередь соединялась с обратным холодильником, помещалось 14 г фурилакриловой кислоты, 0,7 г свежеприготовленной уксуснокислой ртути (приготовленной путем растворения окиси ртути в уксусной кислоте с последующим охлаждением до кристаллизации), 0,2 г 100%-ной серной кислоты и восьмикратный избыток свежеперегнанного винилацетата (70 г, темп. кип. 73°C), и смесь кипятилась на водяной бане.

Отгоняющаяся вместе с винилацетатом уксусная кислота нейтрализовалась содой, находящейся в ловушке и освобожденный от кислоты винилацетат возвращался (перетекал) в реакционную колбу. Так как при нормальном давлении происходило частичное осмоление реакционной массы, реакцию проводили при 60—65° под небольшим вакуумом, созданным в системе путем соединения обратного холодильника с водоструйным насосом. После нагревания в течение 6 часов содержимое колбы центрифугировалось, отфильтровывалось от твердых продуктов, промывалось холодной водой, раствором бикарбоната натрия и снова водой.

Из высушенного прокаленным сульфатом натрия продукта отгонялся винилацетат, а остаток перегонялся под вакуумом. При этом получено 10,1 г винилового эфира фурилакриловой кислоты (60% от теории) с темп. кип. 84—86°C при 3 мм рт. ст. с $n_D^{16} = 1,5865$.

Наблюдаемые повышенные экзальтации полученных виниловых эфиров не являются необычными для органических соединений с сопряженной системой кратных связей [8].

Из литературы известно [9], что экзальтации молекулярной рефракции для этилового эфира фуран-2-карбоновой кислоты составляют +0,921, для этилового эфира фурилакриловой кислоты — +4,481. Замена этильной группы на винильную удлиняет систему сопряженных двойных связей и естественно должна была привести к увеличению экзальтации молекулярной рефракции.

ВЫВОДЫ

1. Разработана методика прямого винилирования ацетиленом фуран-2-карбоновой кислоты, которая является более простой и дает лучшие выходы винилфууроата, чем описанная в литературе.
2. Синтезированы прямым винилированием не описанные в литературе виниловые эфиры 5-метилфуран-2-карбоновой и 5-бензилфуран-2-карбоновой кислот.
3. Разработан метод косвенного винилирования фурилакриловой кислоты винилацетатом, дающий более высокий выход эфира, чем описанный в литературе метод прямого винилирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Beduneau, *Revue des produits chimiques*, 59, №1230 и 1231, 371 (1956).
2. C. Hardy, I. Szita, *Acta Chim. Acad. Scient. Hungarica*, 15, № 4, 339—350, 1959, РФ 33747, 1959.
3. Б. Ф. Филимонов, Автореферат канд. диссертации, Киев, 1961.
4. А. М. Шур, Б. Ф. Филимонов, *Ж. прикл. химии*, 32, 1880 (1959).

5. Синтез органических препаратов, т. 1, М., Изд. иностр. лит., 1949, 352.
6. А. Л. Миджоян, Синтезы гетероциклических соединений, т. 1, Ереван, 1956.
7. Синтез органических препаратов, т. 3, М., Изд. иностр. лит., 1952.
8. Б. В. Иоффе, Рефрактометрические методы химии, Госхимиздат, 1960, 73.
9. A. P. Dunlop a. F. N. Peters, «The Furans», 19 (1953).

А. М. ШУР, В. И. СПЕКТОР, Т. А. БОГДАНОВСКАЯ

СИНТЕЗ ЭЛЕ УНОР ЭСТЕРЬ ВИНИЛИЧЬ АИ АЧИЗИЛОР ФУРАНКАРБОКСИЛИЧЬ

Резюме

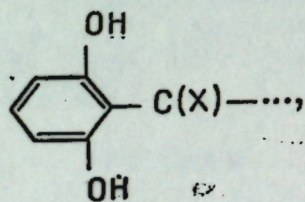
А фост елаборатэ о методэ де виниларе директэ а ачидулуй фуран-2-карбоксилик ку ачетилена май симплэ декыт челе дескрисе ын литературэ. Пе ачастэ кале ау фост пентру прима датэ обцинуць эстерь виниличь ай ачизилор 5-бензилфуран-2-карбоксилик ши 5-метилфуран-2-карбоксилик. Се дау константеле субстанцелор обцинуте. А фост елаборатэ о методэ индиректэ де виниларе а ачидулуй фурилакрилик.

А. А. ШАМШУРИН, Ю. М. РЕВЕНКО

СИНТЕЗЫ В РЯДУ γ -ЗАМЕЩЕННЫХ РЕЗОРЦИНА

I. Синтез производных 2,6-диоксиацетофенона и пропиофенона, в том числе некоторых аминов

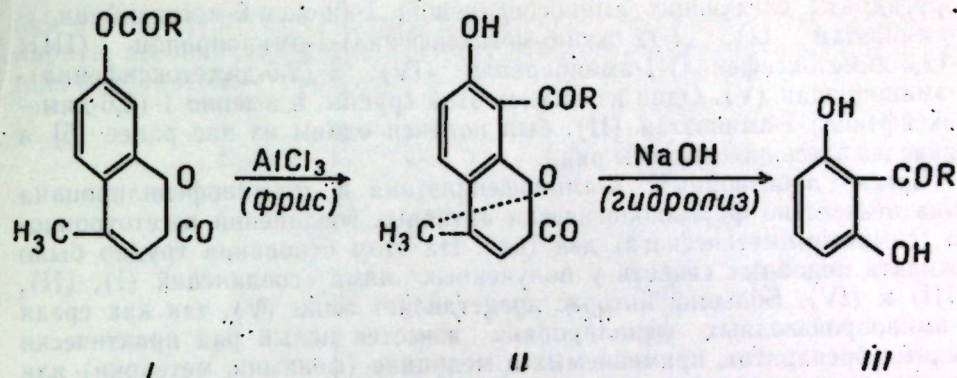
γ -Замещенные резорцина с углерод-углеродной связью в положении 2, то есть между фенольными гидроксильными группами, представляют большой интерес в синтетическом отношении. В целом ряде примеров они являются совершенно оригинальным исходным сырьем в синтезе некоторых природных соединений, например инсектицидов группы ротенона, целого ряда флавонов, изофлавонов, оксихромонов и т. д. Кроме того, уже сами по себе эти производные резорцина, имеющие различные функциональные группы и связи в боковой алифатической цепи, привлекают внимание и по структурным соображениям. Представляя собой пространственно затрудненные соединения общего типа строения



в которых боковая С-углеродная цепь с функциональными группами X имеет диортозамещение оксигруппами бензольного цикла, они служат интересными объектами в исследовании некоторых теоретических вопросов, как, например, глубины стерических эффектов, отражающихся на выходах целевых продуктов в химических реакциях, а также водородных связей и комплексообразующей способности.

Общие препаративные методы получения γ -замещенных резорцина до сих пор остаются ограниченными и часто неудовлетворительными по выходам. Наиболее разработанным является метод получения γ -ацилрезорцинов, предложенный индийским химиком Лимаем [1], и метод синтеза γ -аллилрезорцина Несмеянова [2], описанный им почти одновременно с Бэкером и Лотиэном [3]. В обоих методах исходным сырьем служит один и тот же 4-метил-7-оксикумарин (β -метилумбеллиферон).

Метод Лимае основан на перегруппировке Фриса, примененной им к сложным эфирам 4-метил-7-оксикумарина (I). Получаемые в результате перегруппировки 4-метил-7-окси-8-ацилкумаринны (II) при последующем щелочном гидролизе приводят к γ -ацилрезорцинам (III), которые до этого были неизвестны или малодоступны.

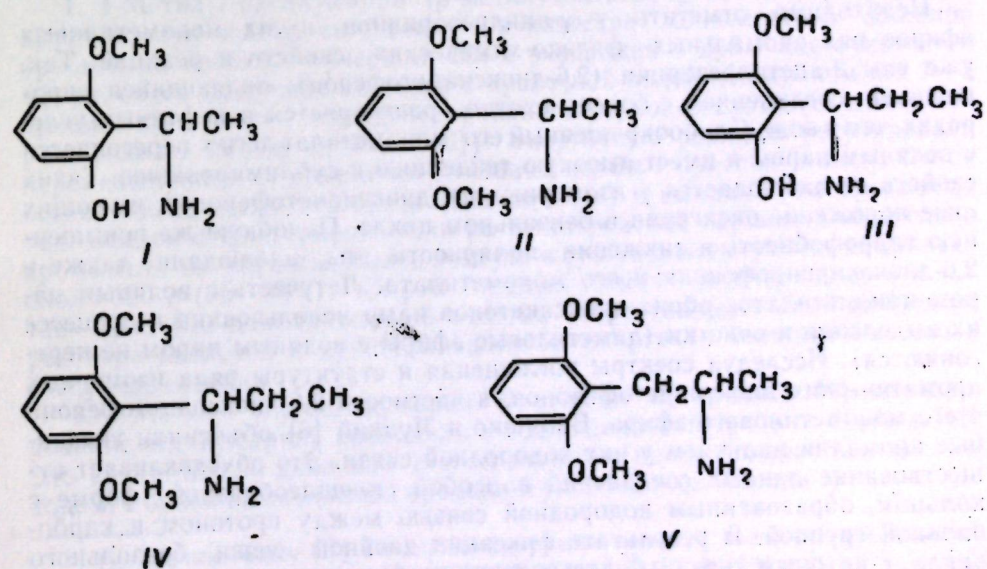


Ввиду широкого диапазона химических свойств кетонов появилась возможность перехода от них к спиртам, аминам, алкилам, алкенилам и другим функциональным соединениям. В более ранних работах одним из нас были описаны синтезы некоторых новых веществ на основе 2,6-диоксиацетофенона [4].

Необходимо отметить, что ароматические оксикетоны, как и метилированные, и другие их производные, не лишены интереса в связи с тем, что многие из них встречаются в природе, некоторые обладают биологической активностью и являются промежуточными элементами в генезисе более сложных природных структур в растениях, например флавоноидов.

Еще большее внимание привлекают многие синтетические оксикетоны ароматического ряда как исходное промышленное сырье для получения терапевтически ценных препаратов (диэтилстильбэстрола, коронарно-активных хромонов, симпатомиметических аминов и др.).

В настоящем сообщении нами приводятся результаты синтеза ряда новых производных γ -ацилрезорцинов, а также некоторых первичных α -аминов—производных фенилэтана и фенилпропана, полученных на основе исходных метиловых эфиров 2,6-диоксиацетофенона и 2,6-диоксипропиофенона; один из β -аминов (V) как производное фенилпропана получен на основе γ -аллилрезорцина. Таким образом, в работе описаны



хлоргидраты следующих аминосоединений: 1-(2-окси-6-метоксифенил)-1-аминоэтан (I); 1-(2-окси-6-метоксифенил)-1-аминопропан (III); 1-(2,6-диметоксифенил)-1-аминопропан (IV); 1-(2,6-диметоксифенил)-2-аминопропан (V). Один из аминов этой группы, а именно 1-(2,6-диметоксифенил)-1-аминоэтан (II), был получен одним из нас ранее [5] и приведен здесь для полноты ряда.

Среди производных α -аминофенилэтана и α -аминофенилпропана пока неизвестно фармакологически активных соединений вегетотропно-го (симпатомиметического) действия. На этом основании трудно было ожидать подобных свойств у полученных нами соединений (I), (II), (III) и (IV). Бóльший интерес представляет амин (V), так как среди β -аминопроизводных фенилпропана известен целый ряд практически ценных препаратов, применяемых в медицине (фенамин, метедрин) или их оксипроизводных, имеющих оксигруппы в бензольном цикле или в α -положении боковой алифатической цепочки (веритол, кобэфрин, эфедрин, адреналин, вазоксин и др.). Поэтому соединение (V) нами намечено подвергнуть обстоятельному фармакологическому изучению.

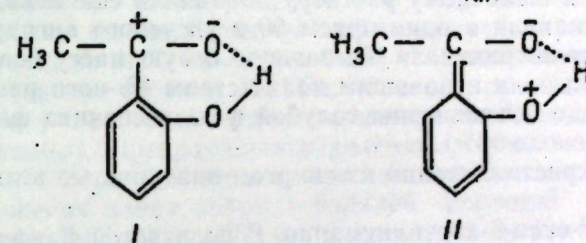
Нами приводится также синтез целого ряда не описанных в литературе производных самих γ -ацилрезорцинов (2,6-диоксиацетофенона и 2,6-диоксипропиофенона) с целью углубленной характеристики их реакционной способности и свойств, а также выяснения возможности обнаружения среди них биологически активных соединений, имея в виду в первую очередь полученные в небольшом числе производные феноксиуксусных кислот.

Аминосоединения получали восстановлением соответствующих оксимов кетонов амальгамой натрия, в отдельных случаях восстановление их проводили металлическим натрием в спирте, цинковой пылью в спиртоуксуснокислой среде, а в одном примере была использована реакция Лейкарта. Амины получены в рацемической форме, и расщепление их на оптические антиподы не производилось.

Синтез 1-(2,6-диметоксифенил)-2-аминопропана осуществлялся по схеме: 4-метил-7-оксикумарин, 4-метил-7-аллилоксикумарин, 4-метил-7-окси-8-аллилкумарин, 2,6-диоксиаллилрезорцин, 2,6-диметоксиаллилрезорцин. Последний подвергали гидробромированию и получавшийся 1-(2,6-диметоксифенил)-2-бромпропан аминировался спиртовым раствором аммиака в запаянной трубке.

Необходимо отметить у γ -ацилрезорцинов и их монометилловых эфиров ряд аномальных физико-химических свойств и реакций. Так, уже сам 2-ацетилрезорцин (2,6-диоксиацетофенон), являющийся окрашенным соединением, более охотно растворяется в нефтяных углеородах, чем в воде. Слабоокрашенный его монометиллат легко перегоняется с водяным паром и имеет высокую тенденцию к сублимированию. Таких свойств не наблюдается у изомерных им диоксиацетофенонов, имеющих иное положение оксигрупп в бензольном цикле. Подобную же повышенную гидрофобность и снижение полярности мы наблюдали также у 2,6-диоксипропиофенона и его монометиллата. Летучесть с водяным паром монометиллатов обоих диоксикетонов нами использована в процессе их выделения и очистки (диметилловые эфиры с водяным паром не перегоняются). Исследуя спектры поглощения и структуры ряда изомерных ароматических диоксиацетофенонов, в частности 2,6-диоксиацетофенона и его монометиллового эфира, Валяшко и Луцкий [6] объяснили указанные аномалии наличием у них водородной связи. Это обуславливает существование данных соединений в особой клешнеобразной форме с кольцом, образованным водородной связью между протоном и карбонильной группой. В результате фиксации двойной связи бензольного цикла, с которым связаны участвующие в образовании мостика группы,

как это интерпретирует Бекер [7], можно представить внутримолекулярную ассоциацию, например у 2,6-диоксиацетофенона, в виде следующих карбониевых структур (I) и (II).



Таким образом, в образовании водородной связи внутри молекулы 2,6-диоксиацетофенона участвует каждый раз только один из двух орто-гидроксильных [6]. Такие же структуры можно приписать 2,6-диоксипропиофенону, как и монометилатам обоих диоксикетонов. У γ -ацилрезорцинов замечены и аномалии в реакционной способности; так, они не образуют гидразонов и отличаются также пониженными скоростями реакций ацетилирования и оксимирования. Эти факты, по нашему мнению, можно объяснить не только внутримолекулярными особенностями их строения, но и стерической заторможенностью карбонильных групп. В случае метоксипроизводных необходимо принять во внимание и то обстоятельство, что объемные размеры метоксильных групп больше, чем, например, метильных [8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2,6-Диоксиацетофенон (2-ацетилрезорцин)

Его получали в основном по опубликованной прописи [9]. Однако, в результате многочисленных повторений этого синтеза и собранных нами наблюдений, он был в отдельных стадиях значительно упрощен и видоизменен. Другой известный многостадийный метод синтеза 2,6-диоксиацетофенона Маутнера [10] значительно уступает по простоте методу Лима.

1. 4-Метил-7-оксикумарин (β -метилумбеллиферон). В двухлитровую круглодонную колбу, снабженную в качестве конденсатора длинной трубкой на пробке, помещали 220 г резорцина и 260 г ацетоуксусного эфира, смесь охлаждали в ведре с проточной водой под краном и в 7—8 приемов приливали 1 л концентрированной серной кислоты (то есть в два раза меньше против прописи [9]). Энергичную реакцию регулировали перемешиванием от руки и погружением колбы в проточную воду. Смесь оставляли на несколько часов (или на ночь) и выливали на дробленый лед. Осадок отфильтровывали на бюхнеровской воронке и тщательно промывали от кислоты. Выход воздушно сухого β -метилумбеллиферона — около 350 г (95—98%). Сырой продукт имел желтый цвет и т. пл. 180—185°. Без дополнительной очистки переосаждением из щелочного раствора кислотой и кристаллизации из спирта он был использован в следующей стадии.

2. 4-Метил-7-ацетоксикумарин. В отличие от прописи [9] ацетилирование оксикумарина проводили в воднощелочной среде по Чатвэю [11]. Это сразу давало довольно чистый ацетат с почти количественным выходом, с большой экономией времени и уксусного ангидрида¹.

¹ По данным Матту [12] 4-метил-7-оксикумарин является более сильной кислотой, чем фенол, так как константа диссоциации его равна 7,80, а у фенола — 9,95.

В литровую колбу загружали 500 г раздробленного льда, 88 г 4-метил-7-оксикумарина и раствор 30 г едкого натра в 100 мл воды. Колбу закрывали пробкой и энергично встряхивали, добиваясь растворения ку-марина. Затем к щелочному раствору добавляли еще некоторое количе-ство льда, приливали в один прием 60 г уксусного ангидрида и колбу снова энергично встряхивали. Выпавшую белую массу осадка отфильт-ровывали, промывали небольшим количеством 4%-ного раствора едкого натра и водой до исчезновения голубой флюоресценции фильтрата. Вы-ход — 106,5 г (около 98%).

После перекристаллизации из спирта—волокнистые иглы, т.пл. 153—154°.

3. 4-Метил-7-окси-8-ацетилкумарин. В подогретой фарфоровой ступке тонко и быстро растирали 250 г безводного хлористого алюминия и 100 г сухого ацетата 4-метил-7-оксикумарина. Однородную смесь немедленно пересыпали в литровую круглодонную колбу с тубусом (для термометра). Колбу закрывали пробкой с вертикальной широкой стеклянной трубкой, снабженной хлоркальциевой трубкой на другом конце, и помещали в предварительно нагретую до 100° масляную баню. Затем мед-ленно, в течение полутора часов, поднимали температуру до 165°. (Реакционная смесь во время перегруппировки должна «дышать», как тесто; если этого нет или реакция почему-либо прекратилась, то ника-кое последующее нагревание не даст успеха). За это время выделение хлористого водорода прекращалось и продукт реакции, имевший вид гемно-коричневого плава, охлаждали и разлагали комплекс добавлением льда и разбавленной (1:2) соляной кислоты. Сольволиз завершали на-греванием колбы на водяной бане. Затем вещество отфильтровали, про-мыли и высушили. Выход — 74 г (74%). Т.пл. 162—163° (из спирта).

4. 2,6-Диоксиацетофенон. Получали гидролизом предыдущего соеди-нения в основном, как описано [9], но с добавкой в щелочную среду не-большого количества гидросульфита натрия. Гидролиз проводили в кол-бе меньшей по объему в 4—5 раз, чем указано. Из 100 г 4-метил-7-окси-8-ацетилкумарина был получен 61 г сырого 2,6-диоксиацетофенона. После перекристаллизации из воды — выход 52,5 г (77%). Темп пл. 154—155°. Замечено, что кристаллизация из воды с добавлением не-большого количества соляной кислоты дает более яркие по оттенку жел-тые кристаллы.

2,6-Диоксипропиофенон

По имеющейся в литературе методике [13] 2,6-диоксипропиофенон получается с выходом всего 28%, а в ответственной стадии перегруппи-ровки по Фрису получается много трудноразделимой смеси изомерных 8- и 6-пропионил-4-метил-7-оксикумаринов с темп. пл. 175—185°. По-иски более благоприятных условий этого синтеза привели нас к выводу, что его проведение требует изменения температурного режима и учета целого ряда других факторов (время перегруппировки, бескислородная и восстановительная среда в стадии гидролиза и др). Более лучшими оказались условия, приведенные ниже.

5. Пропионат 4-метил-7-оксикумарина. Эфир получали взаимодей-ствием пропионилхлорида (149 г, 1,61 моля) с 4-метил-7-оксикумарин-ом (200 г, 1,136 моля) в среде абсолютного пиридина (100 мл) при на-гревании на водяной бане в течение часа. Пропионилхлорид готовили переацилированием пропионовой кислоты с бензоилхлоридом [14] с вы-ходом 80%. После промывки продукта от пиридина водой, а от остатка оксикумарина 4%-ным раствором едкого натра его перекристаллизовали из спирта. Выход — 223,5 г (85%). Плотные волокнистые кристаллы с т.пл. 145—146°, что соответствует литературе [13].

6. 4-Метил-7-окси-8-пропионилкумарин. Растертую в фарфоровой ступке смесь из 50 г (0,21 моля) пропионата 4-метил-7-оксикумарина и 125 г (0,93 моля) безводного хлористого алюминия помещали в лит-ровую круглодонную колбу, снабженную вертикальной стеклянной трубкой (см. выше синтез 4-метил-7-окси-8-ацетилкумарина), и ставили ее на подогретую до 100° масляную баню. С этого момента, регулируя скорость нагрева при помощи ЛАТРа, температуру медленно поднима-ли, не давая в то же время приостановиться реакции, до 155° (термо-метр внутри колбы). Прекращение выделения хлористого водорода при-нимали за конец перегруппировки, для чего требовалось 60—70 минут. После разложения плава льдом и соляной кислотой выделили 34 г (68%) продукта. Т.пл. 197—198° (из спирта), по литературным данным [13] — 200°. Из спиртового маточника выделили около 2 г вещества с темп пл. 225—227°, который оказался изомерным 4-метил-7-окси-6-про-пионилкумарином [13].

7. 2,6-Диоксипропиофенон. 23,2 г 4-метил-7-окси-8-пропионилкума-рина гидролизovali в трехгорлой колбе, снабженной обратным холо-дильником и капельной воронкой, раствором 20 г едкого натра в 80 мл воды на водяной бане. Время гидролиза — 4 часа. Весь процесс, то есть от момента прибавления в колбу через капельную воронку раство-ра щелочи, включая подкисление смеси разбавленной (1:3) соляной ки-слотой в конце реакции, проводили в атмосфере азота, причем в среду в самом начале было добавлено немного гидросульфита натрия. Вы-павший после подкисления осадок 2,6-диоксипропиофенона перекристал-лизовали из воды (в других случаях — из разбавленного спирта). Вы-ход около 10 г (60%). Кристаллы с желтоватым оттенком, т.пл. 136—137°, что соответствует литературным данным [13].

8. 2-Окси-6-метоксаацетофенон. 15,4 г 2,6-диоксиацетофенона, 200 мл абсолютного бензола, 30 г прокаленного и растертого поташа, 13,2 г ди-метилсульфата нагревали с обратным холодильником с перемешива-нием механической мешалкой на водяной бане 10—12 часов. Затем к горячей смеси прибавляли 500 мл воды, и все отфильтровывали. Бен-зольный слой отделили и обработали его в три приема 200 мл 10%-ного раствора едкого натра. Щелочную вытяжку подкислили соляной кисло-той (конго), монометилат кетона извлекли эфиром, растворитель отогна-ли, твердый остаток перегнали с водяным паром. Выход—10,15 г (70%). Светло-желтые иглы, т.пл. 59—60° (из спирта). Валяшко и Луцкий [6] получили его как побочный продукт, образующийся при синтезе диме-тилата кетона метилированием в щелочной среде и указывают его т.пл. 57—58°, но не приводят анализа.

Найдено %: С 65,22; 65,80; Н 6,10; 6,02.
C₉H₁₀O₃ вычислено %: С 65,11; Н 6,06.

Из бензольного раствора выделили 0,8 г 2,6-диметоксаацетофенона с т.пл. 72—73° (см. ниже).

9. 2,6-Диметоксиацетофенон. Получен почти со 100%-ным выходом последующим метилированием диметилсульфатом монометилата 2,6-диоксиацетофенона в 20%-ном растворе едкого натра. Т.пл. 72—73°. Ли-май [15]: 73°.

10. 2-Окси-6-этоксаацетофенон. Моноэтилат получили аналогично предыдущему (монометилат) с использованием диэтилсульфата. Из 8 г 2,6-диоксиацетофенона выделили 5,2 г (53,1%) 2-окси-6-этоксаацетофе-нона. Вещество легко очищается перегонкой с водяным паром. Слегка желтоватые кристаллы, т.пл. 83,5—84,5° (из спирта).

Найдено %: С 66,60; 66,72; Н 6,78; 6,74.
C₁₀H₁₂O₃ вычислено %: С 66,65; Н 6,71.

11. 2-Окси-6-этоксипропиофенон. Восстановление кетона было проведено по Клемменсену. Для амальгамирования взяли 8 г цинковой шерсти и 0,4 г сулемы, затем добавили 0,5 мл концентрированной соляной кислоты и 6 мл воды. Через несколько минут раствор слили, к остатку добавили 12 мл разведенной (1:1) соляной кислоты и сразу внесли 2 г 2-окси-6-этоксипропиофенона. Колбочку с реагентами нагревали на графитовой бане в течение 4—5 часов, добавляя через каждый час по 0,6 мл концентрированной соляной кислоты. После охлаждения восстановленный продукт извлекли бензолом, бензольную вытяжку промыли водой, просушили сернокислым натрием и растворитель отогнали. Остаток дважды перекристаллизовали из разбавленного спирта. Бесцветные листочки, т.пл. 55—56°. Не летуч с водяным паром (отсутствие водородной связи).

Найдено %: С 72,15; 72,21; Н 8,24; 8,20.
C₁₀H₁₄O₂ вычислено %: С 72,19; Н 8,21.

12. 2-Метокси-6-этоксипропиофенон. Вещество было получено дополнительным этилированием 2-окси-6-метоксиацетофенона бромистым этилом в спиртовом растворе этилата натрия при нагревании реакционной смеси с обратным холодильником на водяной бане в течение 4 часов. Выход — 83%. Блестящие иглы, т.пл. 85—86° (из воды).

Найдено %: С 66,80; 66,82; Н 7,30; 7,19.
C₁₁H₁₄O₃ вычислено %: С 66,88; Н 7,21.

13. 2-Метокси-6-оксипропиофенон. Монометилат получали метилированием 2,6-диоксипропиофенона рассчитанным количеством диметилсульфата в ацетоновом растворе в присутствии поташа (см. получение 2-метокси-6-ацетофенона). Выход 70—75%. Темп пл. 53—54°, что отвечает литературным данным [13]. Легко перегоняется с водяным паром и сублимируется, очевидно, ввиду наличия внутримолекулярной водородной связи между кетогруппой и фенольным гидроксилом.

14. 2,6-Диметоксипропиофенон. Получали повторным метилированием монометилата диметилсульфатом в растворе едкого натра с теоретическим выходом. С выходом около 70% он может быть получен в одну стадию метилированием 2,6-диоксипропиофенона в щелочном растворе диметилсульфатом. Т.пл. 44—45°; литература [13]: 50°. Т.кип. 148—150° (9 мм). С водяным паром не перегоняется.

15. 2-Окси-6-бензилоксиацетофенон. 0,8 г 1,6-диоксиацетофенона, 1,5 г бензилхлорида и 8 мл 15%-го раствора едкого натра нагревали на водяной бане два часа. Реакционную смесь проэкстрагировали эфиром, эфирный раствор промыли водой и высушили. После отгонки растворителя остаток перекристаллизовали из метанола. Выход — 0,85 г. Слегка желтоватые кристаллы, т.пл. 106—107° (из спирта).

Найдено %: С 74,44; 74,37; Н 5,88; 5,90.
C₁₅H₁₄O₃ вычислено %: С 74,40; Н 5,82.

16. 2,6-Дибензилоксиацетофенон. Получали кипячением 2,6-диоксиацетофенона с эквивалентным количеством алкоголята натрия и бензилбромидом. Выход — 86%. Т.пл. почти бесцветных упругих иголок 70—71° (бензин).

Найдено %: С 79,51; 79,49; Н 6,09.
C₂₂H₂₀O₃ вычислено %: С 79,43; Н 6,06.

ОКСИМЫ

Ввиду невысоких выходов оксимов пространственно затрудненных γ-резорцинкетонов при получении их обычными способами (с уксуснокислым калием и натрием или с щелочными добавками) они были приготовлены в спиртово-пиридиновой среде.

17. Оксим 2-метокси-6-оксиацетофенона. 5 г кетона, 5 г солянокислого гидроксиламина в смеси 25 мл сухого пиридина и 25 мл абсолютного спирта нагревали с обратным холодильником на водяной бане 2 часа. Смесь растворителей отгоняли в вакууме с добавлением воды до исчезновения запаха пиридина. Оставшийся зеленоватый сироп оксима при стоянии закристаллизовался. Его дважды перекристаллизовали из разбавленного (1:3) спирта с использованием активного угля. Выход — 3,27 г (около 60%). Бесцветные, в виде столбиков кристаллы, т.пл. 88—89°.

Найдено %: N 7,68; 7,76.
C₉H₁₁O₃N вычислено %: N 7,72.

18. Оксим 2-метокси-6-оксипропиофенона. Оксимирование проводили, как в предыдущем опыте. Выход составлял 60—62%. Бесцветные призматические крупинки с т.пл. 132—133° (из воды).

Найдено %: N 7,12; 7,16.
C₁₀H₁₀O₃N вычислено %: N 7,17.

19. Оксим 2,6-диметоксипропиофенона. Получен в тех же условиях, как и другие оксимы. Выход — около 60%. Бесцветные иглы с т.пл. 146—147° (из разбавленного метанола).

Найдено %: N 6,63; 6,70.
C₁₁H₁₅O₃N вычислено %: 6,69.

АМИНЫ

1-(2-Окси-6-метоксифенил)-1-аминоэтан (хлоргидрат)

20. Восстановление оксима амальгамой натрия. 8,7 г оксима 2-окси-6-метоксиацетофенона растворяли в 20 мл метанола, 60 мл уксусной кислоты и при перемешивании добавляли кусочки полторапроцентной амальгамы натрия в количестве 260 г. В конце реакции прибавили несколько миллилитров спирта и воды. Щелочную среду нейтрализовали концентрированной уксусной кислотой, раствор декантировали, ртуть промыли водой, промывные воды соединили с основной частью раствора уксуснокислой соли амина. Затем раствор выпарили под вакуумом почти досуха. Остаток растворили в 70 мл горячей воды, раствор отфильтровали, промыли в делительной воронке от возможных нейтральных примесей дважды эфиром и подщелочили аммиаком. Основание извлекли тремя порциями эфира, эфирную вытяжку промыли водой и просушили прокаленным поташем. Затем эфирный раствор основания отделили от осушителя и пропустили при охлаждении снегом сухой хлористый водород. Выпавшие хлопья хлоргидрата 1-(2-окси-6-метоксифенил)-1-аминоэтана отфильтровали. Выход 5,07 г, то есть около 52%. Т.пл. перекристаллизованной соли из смеси этилацетата и спирта 203—204°.

Найдено %: N 6,82; 6,85.
C₉H₁₄O₂NCl вычислено %: N 6,87.

21. Восстановление оксима металлическим натрием в спирте. В колбочке, снабженной обратным воздушным холодильником, растворяли 5 г оксима 2-окси-6-метоксиацетофенона в 60 мл абсолютного спирта и постепенно, избегая бурной реакции, прибавляли небольшими кусочка-

ми 9 г металлического натрия. Реакционную смесь охлаждали и подкисляли соляной кислотой (конго). Метанол отгоняли под водоструйным насосом, остаток растворяли в 50 мл воды и подщелачивали. Свободное основание, имевшее характерный запах аминов, извлекали три раза по 20 мл эфира. Эфирный раствор просушили прокаленным поташем. Насыщением охлажденного раствора сухим хлористым водородом был получен хлоргидрат 1-(2-окси-6-метокси)-1-аминоэтана. Выход — 2,68 г, то есть 48%. После перекристаллизации из этилацетата — бесцветные кристаллы с т.пл. 203—204°.

1-(2-Окси-6-метоксифенил)-1-аминопропан (гидрохлорид)

22. 1-(2-Окси-6-метоксифенил)-1-аминопропан (гидрохлорид). Восстановление оксима 2-окси-6-метоксифенилпропиофенона проводили амальгамой натрия в тех же условиях, как это описано выше при получении 1-(2-окси-6-метоксифенил)-1-аминоэтана. Из 6 г оксима получили 2,64 г (48%) свободного основания в виде желтого масла с характерным запахом амина, которое было забрано в эфир, просушено поташем и насыщением эфирного раствора сухим хлористым водородом при энергичном охлаждении превращено в солянокислую соль 1-(2-окси-6-метокси)-1-аминопропана. Выход около 3 г. После двукратной кристаллизации из смеси диоксана с ацетоном бесцветные кристаллы гидрохлорида имели т.пл. 192—193°.

Восстановление оксима металлическим натрием в спиртовой среде не дало преимуществ в выходе амина (гидрохлорида), и он составил 42%.

Найдено %: N 6,38; 6,41.

$C_{10}H_{16}O_2NCl$ вычислено %: N 6,42.

1-(2,6-Диметоксифенил)-1-аминопропан (гидрохлорид)

23. Восстановление оксима металлическим натрием в спиртовой среде. 5 г оксима 2,6-диметоксипропиофенона восстанавливали металлическим натрием (9 г) в 80 мл абсолютного спирта. Последующую обработку и выделение солянокислой соли 1-(2,6-диметокси)-1-аминопропана проводили, как в одном из опытов, описанном выше. Выход гидрохлорида — 2,9 г, (52%). Тончайшие бесцветные иглы, т.пл. 134—135° (этилацетат).

Найдено %: N 6,00; 5,97.

$C_{11}H_{18}O_2NCl$ вычислено %: N 6,05.

24. Восстановление оксима цинковой пылью в спиртово-уксусной среде. Раствор оксима 2,6-диметоксипропиофенона (1,8 г) в смеси 80 мл спирта и 150 мл уксусной кислоты обрабатывали в колбе с воздушным холодильником в течение двух часов 30 г цинковой пыли. После охлаждения все профильтровали, фильтрат выпарили в вакууме досуха, твердый остаток растерли с водой, затем подщелочили добавлением 20%-ного раствора едкого натра и проэкстрагировали эфиром. Эфирный слой промыли водой и высушили сернокислым натрием. После насыщения эфирного раствора основания сухим хлористым водородом при охлаждении сосуда до 0° выделили 0,96 г гидрохлорида 1-(2,6-диметоксифенил)-1-аминопропана, то есть 38%. Темп пл. 134—135°.

25. Получение 1-(2,6-диметоксифенил)-1-аминопропана (гидрохлорида) реакцией Лейкарта. 3,2 г 2,6-диметоксипропиофенона и 8,5 г формамида нагревали в колбочке с обратным холодильником при 180—190° четыре часа. Когда реакционная смесь остыла, к ней добавили 20 мл воды, и затем смесь извлекли бензолом. Бензол отогнали, остаток гидролизировали нагреванием в течение двух часов при 100° с 2 мл метано-

ла и 10 мл 15%-ной соляной кислоты. После испарения спирта исходные вещества экстрагировали этилацетатом, подщелочили раствор аммиаком и извлекли основание эфиром. Промытый эфир высушили поташем и насыщали сухим хлористым водородом при охлаждении льдом. Выход гидрохлорида 1-(2,6-диметоксифенил)-1-аминопропана 1,15 г, то есть всего около 32%. Т.пл. 134—135° (этилацетат).

Синтез 1-(2,6-диметоксифенил)-2-аминопропана (гидрохлорида)

Необходимый для синтеза данного амина исходный 2-аллилрезорцин, а также его диметилловый эфир получали, как описано одним из нас ранее [16].

2,6-диметоксиаллилбензол имел следующие константы: т.кип. 100—103° (5 мм); d_4^{20} 1,0424, n_D^{20} 1,5352.

26. 1-(2,6-Диметоксифенил)-2-бромпропан. Для гидробромирования 6 г 2,6-диметоксиаллилрезорцин растворяли в 50 мл сухого хлороформа, добавляли 10 мг черного безводного хлорного железа и раствор заливали в склянку Тищенко. После охлаждения раствора до 0° через него пропускали в течение часа ток сухого бромистого водорода, а затем оставляли на сутки при комнатной температуре. Затем растворитель отогнали в вакууме, оставшееся густое коричневое масло с резким запахом забрали в эфир, эфирный слой промыли последовательно водой, 5%-ным раствором соды, снова водой и просушили над сернокислым магнием. После отгонки эфира в остатке получили около 6 г маслообразного бромида, который не закристаллизовался и не перегонялся без разложения. Не выделяя в чистом виде, бромид использовали в следующей стадии аминирования.

27. 1-(2,6-Диметоксифенил)-2-аминопропан (гидрохлорид). Аминирование проводили в запаянной стеклянной трубке нагреванием смеси реагентов в течение суток на водяной бане. В реакцию взяли 6 г неочищенного 1-(2,6-диметоксифенил)-2-бромпропана и 150 мл насыщенного при охлаждении льдом сухим аммиаком абсолютного спирта. После окончания реакции спирт отгоняли досуха, к остатку прибавляли воды, полученную водную вытяжку соли амина промыли от нейтральных веществ эфиром и подщелочили концентрированным раствором едкого натра. Основание извлекали эфиром, эфирный раствор промыли водой, высушивали поташем и насыщали сухим хлористым водородом. Выпавший в виде хлопьев хлоргидрат собрали и перекристаллизовали с добавлением активированного угля из смеси этилацетата и спирта. Выход — 2,8 г. Бесцветные кристаллы с т.пл. 185—186°.

Найдено %: N 6,13.

$C_{11}H_{18}O_2NCl$ вычислено %: N 6,04.

Производные 2-ацетилфенокснуксусной кислоты

28. 2-Ацетил-3-метоксифенокснуксусная кислота. 1,9 г 1-окси-6-метоксиацетофенона растворяли при встряхивании в растворе 1,5 г едкого кали в 10 мл воды. Затем немедленно добавляли 1,5 г хлоруксусной кислоты и реакционную смесь подогрели несколько минут на водяной бане. По охлаждении смесь подкисляли соляной кислотой (конго) и исчерпывающе проэкстрагировали эфиром. Эфирную вытяжку промыли водой, затем раствором 2 г соды в 15 мл воды. После подкисления содового экстракта выпавший осадок отфильтровали. Выход сырой кислоты 2,1 г. После повторного переосаждения и перекристаллизации из небольшого объема воды получили бесцветные кристаллы 2-ацетил-3-метоксифенокснуксусной кислоты. Т. пл. 133—134°.

Найдено %: C 54,52; 54,58; H 5,47; 5,40.

$C_{11}H_{12}O_5$ вычислено %: C 54,46; H 5,35.

29. 2-Ацетил-3-этоксифенокснуксусная кислота. Кислота получена из 1-окси-6-этоксинацетофенона таким же образом, как и предыдущий гомолог. Выход — 82%. Бесцветные кристаллы с т.пл. 148,5—149,5° (из воды).

Найдено %: С 61,38; 61,40; Н 5,12; 5,8.
C₁₂H₁₄O₅ вычислено %: С 61,32; Н 5,50.

30. Этил-3-этоксифенокснуксусная кислота. Получена из 2-окси-6-этоксипропиофенона аналогично предыдущему соединению. Выход — 78%. Листочки с перламутровым блеском, т.пл. 87—88° (из водного спирта).

Найдено %: С 64,12; 64,32; Н 7,27; 7,32.
C₁₂H₁₆O₄ вычислено %: С 64,27; Н 7,18.

31. Этиловый эфир 2-ацетил-3-метоксифенокснуксусной кислоты. К раствору 0,3 г металлического натрия в 50 мл абсолютного метанола добавили 2 г 1-окси-6-метоксинацетофенона и 1,3 г этилхлорацетата. Смесь кипятили с обратным холодильником на водяной бане 3 часа, затем прибавили воды, метанол отогнали под вакуумом, остаток извлекли бензолом, бензольную вытяжку последовательно обрабатывали раствором соды, водой, насыщенным раствором хлористого натрия и просушили сульфатом натрия. После отгонки растворителя твердый остаток перекристаллизовали из спирта. Т.пл. 81—82°.

Найдено %: С 63,20; 63,12; Н 6,91; 6,93.
C₁₄H₁₈O₅ вычислено %: С 63,14; Н 6,80.

32. Амид 2-ацетил-3-метоксифенокснуксусной кислоты. В колбочке растворяли 0,27 г металлического натрия в 25 мл абсолютного спирта и к раствору алкоголята прибавляли 2 г монометилата 2,6-диоксинацетофенона и 1,26 г хлорацетамида. Смесь кипятили два часа, затем растворитель отогнали, остаток дважды перекристаллизовали из воды. Т.пл. 56—57°.

Найдено %: N 6,21; 6,30.
C₁₁H₁₃O₄N вычислено %: N 6,27.

33. Амид 2-ацетил-3-этокснуксусной кислоты. Получен аналогичным образом, как описано выше. Бесцветные кристаллы, т.пл. 81—81,5° (из воды).

Найдено %: N 5,78; 5,64.
C₁₂H₁₆O₄N вычислено %: N 5,81.

ВЫВОДЫ

1. Осуществлен синтез ряда новых производных γ-ацилрезорцинов, в том числе фенокснуксусных кислот, на основе 2,6-диоксинацетофенона и 2,6-диоксипропиофенона.

2. Из этих кетонов, а также из 2,6-диметоксипропиофенона получены следующие неизвестные до сих пор амины (в виде хлоргидратов): 1-(2-окси-6-метоксифенил)-1-аминоэтан, 1-(2-окси-6-метоксифенил)-1-аминопропан, 1-(2,6-диметоксифенил)-1-аминопропан и 1-(2,6-диметоксифенил)-2-аминопропан.

3. Приведены некоторые замечания о свойствах диоксикетонов, имеющих диортозамещение к карбонилу в боковой цепи двумя фенольными оксигруппами.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. B. Limaye, Ber., 65, 375 (1932); 67, 12 (1934).
2. А. Н. Несмеянов, Т. С. Заревич, Ber., 68, 1476 (1935).
3. W. Baker, Lothion, J. Chem. Soc., 628 (1935).
4. А. А. Шамшурин, Ж. общ. химии, 16, 1, 99 (1946); ДАН ТаджССР, 5, (1952); 6, 17 (1953).
5. А. А. Шамшурин, Ж. общ. химии, 15, 11-12, 978 (1945).
6. Н. А. Валяшко, А. Е. Луцкий, Ж. общ. химии, 21, 6, 1091 (1951).
7. W. Baker, J. Chem. Soc., 1684 (1934).
8. В. В. Коршак, Н. Г. Матвеева, «Известия АН СССР, Отд. хим. наук», 1953, 547.
9. Синтезы органических препаратов, сб. 3, стр. 218. Изд. иностр. лит., 1952.
10. F. Mauthner, J. pr. Chem., 139, 290 (1934); 121, 259 (1929).
11. F. Chattaway, J. Chem. Soc., 249 (1931).
12. B. N. Mattoo, Z. phys. Chem. (BRD), 12, 3—4, 232 (1957).
13. D. B. Limaye, Shenolicar, C. A., 32, 2096 (1938).
14. J. Forrest и др., J. Chem. Soc., 454 (1946).
15. D. B. Limaye, D. Gangal, C. A., 218 1937.
16. А. А. Шамшурин, Ж. общ. химии, 14, 3, 211 (1944).

А. А. ШАМШУРИН, Ю. М. РЕВЕНКО

СИНТЕЗЕ ЫН СЕРИЯ КОМПУШИЛОР γ-СУБСТИТУИЦЪ АЙ РЕЗОРЧИНЕЙ. СИНТЕЗА УНОР ДЕРИВАЦЪ АЙ 2,6-ДИГИДРОКСИАЧЕТОФЕНОНЕЙ ШИ ПРОПИОФЕНОНЕЙ, ЫН АЧЕЛАШ НУМЭР А УНОР АМИНЕ

Резумат

С'а реализат синтеза унор ной деривацъ дин серия γ-ацилрезорциней, ЫН ачелаш нумэр ал ачизилор феноксиачетичъ, порнинд де ла 2,6-дигидроксиачетофенонэ ши 2,6-дигидроксипропиофенонэ.

Дин ачесте четоне ши дин 2,6-диметоксипропиофенонэ ау фост обцинуте урмэтареле аминне Ынкэ некуноскуте пынэ акум (суб формэ де клорхидрацъ): 1-(2-гидрокси-6-метоксифенил)-1-аминоэтан, 1-(2-гидрокси-6-метоксифенил)-1-аминопропан, 1-(2,6-диметоксифенил)-1-аминопропан ши 1-(2,6-диметоксифенил)-2-аминопропан.

С'ау адус унеле обсерваций реферитоаре ла проприетэциле дигидроксиачетонелор, ку диортозамещение фацэ де карбонилул катеней латерале.

К. И. КУЧКОВА, Г. В. ЛАЗУРЬЕВСКИЙ, И. В. ТЕРЕНТЬЕВА

ОБ АЛКАЛОИДАХ *Thalictrum minus* L., ПРОИЗРАСТАЮЩЕГО В МОЛДАВСКОЙ ССР

Краткое сообщение

На территории Молдавии произрастает 5 видов василистника [1], из них 3 вида — *Th. minus* L., *Th. angustifolium* L., *Th. flavum* L. — являются алкалононосными. Проведенные ранее исследования молдавского *Th. minus* L. [1] показали, что по характеру алкалоидов это растение отличается от того же вида, растущего в Узбекистане и подробно изученного сотрудниками Академии наук УзССР [2—5].

Из молдавского *Th. minus* L. был выделен алкалоид $C_{20}H_{23}O_4N$, т. пл. 169,5—170°, названный таликтримином, который по составу и свойствам не совпадает ни с одним из пяти алкалоидов узбекского *Th. minus* L.

Для того чтобы выяснить, как распределяются алкалоиды в разных частях растения *Th. minus* L., собранного в Молдавии, и как изменяется их содержание в растении в зависимости от периода вегетации, мы определяли количественное содержание алкалоидов в отдельных частях растения (листовые пластинки, листовые черешки, стебли, корни) каждый месяц, начиная с апреля, когда появились побеги растения, и по сентябрь, когда закончилось плодоношение.

Сбор растения производился в Злотовском лесу. Алкалоиды извлекали из растительного сырья дихлорэтаном, дихлорэтановый экстракт обрабатывали 10%-ной H_2SO_4 , сернокислотную вытяжку нейтрализовали концентрированным NH_4OH , после чего извлекали алкалоиды хлороформом и определяли их содержание в хлороформном экстракте прямым титрованием 0,1 н. H_2SO_4 .

Ниже приводится таблица процентного содержания алкалоидов в отдельных частях *Th. minus* L. (в пересчете на таликтримин — основной алкалоид растения):

Название части растения	Содержание алкалоидов, %					
	апрель	май—бу- тониза- ция	июнь— цветение	июль— начало плодо- ношения	август— плодоно- шение	сен- тябрь— конец плодоно- шения
Листовые пластинки	0,63	1,22	1,30	0,74	1,020	1,01
Листовые черешки	—	0,21	0,31	0,15	0,31	0,28
Стебли	0,12	0,06	0,06	0,06	0,12	0,06
Корни	—	0,18	0,12	0,19	0,31	0,19

Из этой таблицы видно, что количественное содержание алкалоидов в отдельных частях *Th. minus* L. далеко не одинаково. Независимо от месяца сбора основная масса алкалоидов сосредоточивается в листовых пластинках, меньше всего алкалоидов в стеблях. Начиная с апреля и до июня общее количество алкалоидов в надземной части растения увеличивается, достигая наибольшего значения в июне, в период цветения. Аналогичная картина наблюдается и у растений рода *Thalictrum*, растущих в Средней Азии [6]. Корни характеризуются наивысшим содержанием алкалоидов в августе, в период плодоношения. В стеблях на протяжении всего развития растения количество алкалоидов почти не изменяется, в листовых черешках — значительно уменьшается в июле, а в остальные месяцы меняется незначительно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для каждого определения брали по 20 г измельченного сырья (отдельно листовые пластинки, листовые черешки, корни, стебли). После обработки 5 мл концентрированного NH_4OH и часового стояния добавляли 200 мл дихлорэтана. Через двое суток дихлорэтановый настой сливали в мерный цилиндр и измеряли объем. Из дихлорэтанового экстракта алкалоиды исчерпывающе извлекали 10%-ной серной кислотой (5—6 раз) до отрицательной реакции с кремне-вольфрамовой кислотой. Сернокислотную вытяжку промывали эфиром, нейтрализовали концентрированным NH_4OH и затем извлекали хлороформом. Хлороформный экстракт отгоняли до небольшого объема, количественно переносили в мерную колбу на 100 мл и, приливая спирт, доводили объем до метки. Титрование проводили 0,1 н. H_2SO_4 в присутствии бромфенолового синего, разбавляя титруемый раствор водой.

ВЫВОДЫ

1. Отдельные части растения *Thalictrum minus* L. содержат неодинаковое количество алкалоидов, причем основная масса их сосредоточивается в листовых пластинках.
2. Общее количество алкалоидов в растении меняется в зависимости от срока сбора.
3. Надземная часть растения характеризуется наибольшим содержанием алкалоидов в июне (период цветения), корни — в августе (период плодоношения).

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Пахарева, Г. В. Лазурьевский, «Ученые записки ВГПИ», 24, 309 (1959).
2. С. Ю. Юнусов, Н. Н. Прогрессов, Ж. орган. химии, 20, 1151 (1950).
3. С. Ю. Юнусов, Н. Н. Прогрессов, Ж. орган. химии, 22, 1047 (1952).
4. С. Ю. Юнусов, З. Ф. Исмаилов, ДАН УзССР, 12, 21 (1956).
5. С. Ю. Юнусов, З. Ф. Исмаилов, Ж. орган. химии, 30, 5, 1721, (1960).
6. С. Ю. Юнусов, З. Ф. Исмаилов, ДАН УзССР, 10, 17 (1956).

Н. И. ЛОБАНОВ, В. С. САЯНОВ, О. С. КОНОВАЛЕНКО

ИЗВЕСТНЯКИ МОЛДАВИИ КАК СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОСАЖДЕННОГО МЕЛА

Краткое сообщение

В Молдавии одним из важнейших полезных ископаемых являются известняки, которые широко используются в различных отраслях народного хозяйства.

Как в естественном состоянии, так и в обожженном в виде известняков широко применяются как строительный материал, в сахарной промышленности и сельском хозяйстве.

Высокое качество молдавских известняков, значительные запасы и сравнительно благоприятные условия для их разработки позволяют расширить ассортимент продукции, который еще весьма узок.

Так, особо чистые известняки, содержащие небольшие количества вредных примесей, как, например, Fe_2O_3 — не более 0,05% и SiO_2 — не более 0,1—0,2%, применяются для получения осажденного мела высшего качества. Такой мел широко применяется в ряде производств, как, например, в фармацевтическом и парфюмерном, а также в качестве наполнителя в резиновой и бумажной промышленности. Мел, употребляемый как наполнитель резины, должен содержать незначительные количества окислов железа, так как последние вредно действуют на изделия, приводят к преждевременной хрупкости и отверждению резиновой изоляции и прокладок.

Известняки, доступные в настоящее время для разработок, распространены в северной и центральной Молдавии и связаны с отложениями тортонского, нижне- и среднесарматского возрастов.

В северо-западной части Молдавии (район Липканы — Унгены) развиты тортонские и нижнесарматские известняки, которые обнажаются по левым притокам Прута. Эти известняки представлены биогермами и органогенно-оболочными (детритовыми) разностями. Биогермные известняки образуют отдельные массивы и грядки, достигающие нескольких десятков метров мощности и нескольких сотен метров протяженности, часто совершенно лишенные покрова, благодаря чему они представляют прекрасный объект для открытых разработок.

Большой интерес представляют биогермные известняки. Они в 2—3 раза крепче детритовых и по химическому составу более «чистые». Из биогермных известняков лучшими для химической промышленности являются тортонские, так как нижнесарматские содержат больше нерастворимого осадка и окислов железа.

Для характеристики тортонских биогермных известняков в табл. 1 приведен химический состав известняков Кубанского месторождения¹.

¹ Данные геологического отчета по разведке.

Таблица 1

Химический состав известняков Кубанского месторождения

№ выработки	Место взятия образцов, интервал, м		Мощность оборудованного слоя, м	Нерастворимый остаток	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_2
	от	до							
Расчистка 4	6,0	8,0	2,0	0,54	0,17	0,03	54,28	1,00	0,10
.	8,0	10,0	2,0	0,64	0,26	0,04	54,49	1,00	0,07

В восточных районах республики на дневную поверхность выходят нижне- и среднесарматские известняки, которые вскрываются долинами рек Днестра, Реута и их притоков.

В Приднестровье (с. Наславча — Тирасполь), а по реке Реуту, от его верховьев и до устья, с отдельными перерывами, известняки образуют крутые многометровые обрывы, в которых ведется разработка различных типов известняков.

По Днестру, начиная от с. Наславча и до с. Нападолово, известны выходы только нижнесарматских известняков мощностью от 3 до 20 м; от с. Нападолово до с. Стодольна нижнесарматские известняки перекрываются толщей среднесарматских, достигающих местами мощности свыше 60 м; от с. Стодольна и до г. Тирасполя на дневную поверхность выходят только среднесарматские известняки мощностью в 10—20 м.

По р. Реуту, от верховья до г. Ореева, обнажены исключительно нижнесарматские известняки мощностью 2—15 м; ниже Ореева залегает мощная толща до 90 м среднесарматских известняков; кроме того, мощные выходы известны по рекам Икель, Бык, Ишновец и др.

На указанной территории нижнесарматские известняки представлены преимущественно песчаными детритовыми, оолитовыми и сгустковыми разностями.

Среднесарматские известняки по своему химическому и петрографическому составу очень разнообразны. Среди них встречаются песчаные и «чистые» разности (табл. 2).

По структурно-генетическим признакам в них выделяются биогермные (мшанковые, водорослевые, сгустковые, фораминиферовые и крупнораквинные), биоморфные, детритовые хемогенные (оолитовые) и др. Характерной особенностью среднесарматских известняков является наличие среди них ископаемых рифов.

В связи с тем что нижнесарматские известняки по мощности немногочисленны среднесарматским и в большинстве своем песчанистые, для химической промышленности особого интереса они не представляют.

Особое значение для химической промышленности могут представлять среднесарматские известняки, отличающиеся своей высокой чистотой и большими мощностями. Выходы таких известняков известны пока только на берегах Реута, между г. Ореевом и с. Требужаны.

Учитывая геологическое строение Молдавии, распространение, происхождение и состав известняков, можно уже в настоящее время считать, что в районе сел Лазо и Мороево имеется сырье, пригодное для получения осажденного мела высшего качества. Кроме того, перспективным районом для дальнейших поисков особо «химически чистых» известняков на территории Молдавии являются северо-западные районы, где раз-

виты тортонские биогермы, а также участок долины реки Реута, между Оргеевом и с. Требужаны. В этих местах и необходимо организовать в ближайшее время поиски столь ценного сырья.

Таблица 2

Химический состав среднесарматских известняков

Месторождение	№ образца	Глубины, м		H ₂ O	CO ₂	CaO	MgO	Нерастворимый остаток	Fe ₂ O ₃
		от	до						
Из окрестностей с. Лазо	590	—	—	0,34	43,85	54,44	1,04	0,30	0,03
	591	—	—	0,18	43,65	55,00	0,45	0,14	0,02
	588	—	—	0,18	43,20	53,89	0,83	0,56	0,05
	587	—	—	0,11	43,83	53,90	1,40	0,13	0,02
	589	—	—	0,33	43,43	54,16	0,85	0,40	0,03
Из месторождений с. Моровое*	—	35,5	36,2	0,36	—	50,38	3,35	1,04	0,09
	—	36,2	38,0	0,24	—	51,86	2,90	0,60	нет
	—	38,0	40,5	0,36	—	50,70	3,00	0,92	нет
	—	40,5	42,0	0,30	—	51,79	3,07	0,60	0,05
	—	56,5	58,0	0,24	—	50,60	3,25	1,03	0,05
	—	58,0	59,5	0,23	—	49,53	4,60	0,20	—
	—	59,5	61,0	0,16	—	51,50	3,07	0,40	0,05
	—	61,0	62,5	0,17	—	54,51	1,15	0,22	—
	—	64,0	66,0	0,30	—	51,22	3,35	0,16	—
	—	66,0	68,0	0,22	—	50,63	3,44	0,30	0,03
	—	72,0	74,0	0,42	—	51,65	3,08	0,62	—
—	74,0	76,0	0,19	—	50,07	4,70	0,28	0,04	
Из Оргеевского биогерма	—	—	—	—	—	—	—	Следы	0,02

*Карабуля А. Н. Отчет о поисковых и детальном геологоразведочных работах, проведенных на месторождении пыльных известняков с. Моровое Оргеевского района МССР.

Особое внимание необходимо обратить на биогермы, как наиболее пригодные для получения чистого осажденного мела.

СОДЕРЖАНИЕ

Д. Г. Батыр. Сравнительное исследование комплексообразования иона Cu^{2+} с d-винной кислотой и некоторыми родственными ей веществами	3
И. Б. Берсукер, Б. Г. Вехтер. Расщепление полос инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния в октаэдрических комплексах переходных металлов под влиянием внутренней асимметрии	11
И. Б. Берсукер, Ю. Г. Титова. О симметрии координации лигандов вокруг центрального иона с незаполненными p-оболочками	18
Д. М. Паладе. Продукты взаимодействия диаквифенантролинкобальти-комплексов с некоторыми солями Me^IX	23
Л. С. Копанская, Ю. С. Ляликов. Фотоколориметрический анализ системы индий—сурьма—теллур	31
Б. В. Липис, Ш. Е. Вассерштейн. Определение инвертного сахара в сухих винах колориметрическим методом с применением антраона	38
О. А. Тимофеева. Колориметрическое определение альдегидов в спиртоводных растворах и элюатах после анионитбисульфитных колонок	45
В. А. Хоменко. Потенциометрическое определение дубильных веществ в экстрактах кожевенной промышленности.	51
Л. А. Альбота, Е. Г. Чикрызова. Осциллополярграфическая характеристика меди.	55
О. М. Мухамедназарова. Полярграфическое определение нитритов в колбасных изделиях	61
П. Ф. Влад, Г. В. Лазурьевский. Взаимодействие склареола с ацетоуксусным эфиром	67
И. В. Терентьева, В. А. Боляк. Спектрофотометрическое определение бревиколлина	71
Я. С. Фельдман, Х. Ш. Харитон, А. М. Шур. К вопросу образования гипсополимеров	75
А. М. Шур, В. И. Спектор, Т. А. Богдановская. Синтез виниловых эфиров некоторых фуранкарбоновых кислот	81
А. А. Шамишурин, Ю. М. Ревенко. Синтезы в ряду γ -замещенных резорцина.	86
К. И. Кучкова, Г. В. Лазурьевский, И. В. Терентьева. Об алкалоидах <i>Thalictrum minus</i> L., произрастающего в Молдавской ССР	98
Н. И. Лобанов, В. С. Саянов, О. С. Коноваленко. Известняки Молдавии как сырье для получения осажденного мела	100

ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК МОЛДАВСКОЙ ССР
№ 10 (1962 г.)

Редактор *Б. Г. Сыров*
Художественный редактор *В. Л. Пленцовский*
Технический редактор *С. А. Полонский*
Корректор *Н. М. Фишер*

Сдано в набор 24.IX 1962 г.	Подписано к печати 22.XI 1962 г.
Формат бумаги 70×108 ¹ / ₁₆	Печ. л. 8,9. Уч.-изд. л. 6,0
АБ01734	Тираж 500 экз. Заказ № 692
	Цена 45 к.

Издательство «Шттинца» Академии наук Молдавской ССР.
Кишинев, проспект Ленина, 1

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