

155

St. I. I. I.

БУЛЕТИНУЛ
АКАДЕМИЕЙ ДЕ ШТИИНЦЕ
А РСС МОЛДОВЕНЕШТЬ

ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК МОЛДАВСКОЙ ССР



АКАДЕМИЯ НАУК МОЛДАВСКОЙ ССР

БУЛЕТИНУЛ
АКАДЕМИЕЙ ДЕ ШТИИНЦЕ
А РСС МОЛДОВЕНЕШТЬ

ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК МОЛДАВСКОЙ ССР

№ 12 (90)

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ШТИИНЦА»
АКАДЕМИИ НАУК МОЛДАВСКОЙ ССР
КИШИНЕВ * 1961

Е. Г. ЧИКРИЗОВА, Ю. С. ЛЯЛИКОВ

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА
КОМПЛЕКСА КОБАЛЬТА С ТРИОКСИГЛУТАРОВОЙ КИСЛОТОЙ

Маскирующее действие оксикислот широко применяется при разделении элементов. В связи с этим важное значение имеет изучение свойств образующихся комплексов, знание их устойчивости в растворах с различным содержанием оксикислоты—адденда, разными величинами pH и температурой.

Триоксиглутаровая кислота в настоящее время получается в больших количествах гидролизной промышленностью и является дешевым и легко доступным веществом.

По своей способности к комплексообразованию с металлами триоксиглутаровая кислота сходна с другими α -оксикислотами (лимонной, винной, яблочной и др.). Это ее свойство используется на практике, например при определении никеля в сталях [1], в определении сахаров [2]. Триоксиглутаровая кислота, как комплексообразователь, применяется при хроматографическом разделении редкоземельных элементов [3] и т. п.

За последние годы в литературе появился ряд работ по исследованию комплексов триоксиглутаровой кислоты с металлами, в том числе и полярографическим методом [4, 5]. Взаимодействие Co^{2+} с триоксиглутаровой кислотой изучалось В. В. Григорьевой, которая использовала, наряду с препаративным методом, и некоторые физико-химические методы анализа (спектрофотометрический, определение электропроводности, качественные опыты по переносу ионов при электролизе) [6].

Полярографический метод предоставляет большие возможности для изучения комплексообразования в растворах. Его преимущество—возможность исследования очень разбавленных растворов.

Благодаря широкому применению реакций комплексообразования в полярографическом анализе исследование процессов восстановления комплексных соединений на ртутном капельном электроде имеет как теоретический, так и практический интерес.

В нашей работе дается полярографическая характеристика комплекса кобальта с триоксиглутаровой кислотой.

Триоксиглутаровая кислота очищалась нами по методике, описанной в статье А. В. Аблова и Д. Г. Батыра [2], и имела температуру плавления 150° . В работе использовалась соль $CoCl_2$ марки „х. ч.". Хлористый калий марки „х. ч.", из которого готовили фон, очищался перекристаллизацией.

Полярографируемые растворы, кроме исследуемого металла ($10^{-2}M CoCl_2$) и триоксиглутаровой кислоты (тр), содержали в качестве индифферентного электролита KCl и имели постоянную кон-

1739699
Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
Академии наук Киргизской ССР

ную силу $\mu=1$. Концентрация триоксиглутаровой кислоты изменялась от 0,005 до 0,6 мол/л. Определенную величину pH раствора создавали, добавляя раствор едкого натрия („х. ч.“), освобожденного от карбонатов.

Как и следовало ожидать, смеси триоксиглутаровой кислоты и ее натриевой соли обладают хорошо выраженными буферными свойствами. Поэтому при приготовлении растворов с определенным заданным значением pH не возникало необходимости использовать специальные буферные смеси. Замер pH производился на потенциометре ЛП-5 со стеклянным электродом.

Полярорафирование проводили в термостатированной ячейке при $t = 25 \pm 0,2^\circ$ с выносным насыщенным каломельным электродом сравнения (нас. к. э.). Потенциалы измерялись с помощью потенциометра ППТВ-1. Растворы освобождались от растворенного кислорода продуванием азотом. Характеристика ртутного капельного электрода при потенциале $-0,6$ в (нас. к. э.) $m^{3/2}t^{1/2} = 1,87 \text{ мг}^{3/2}\text{сек}^{-1/2}$.

Результаты исследования

Прежде всего мы исследовали зависимость потенциала полуволны ($\varphi_{1/2}$) и диффузионного тока (i_d) простого акваиона Co^{2+} и иона Co^{2+} в присутствии триоксиглутаровой кислоты от pH раствора в интервале значений pH 3,0—8,4.

Величины $\varphi_{1/2}$ и i_d акваиона Co^{2+} практически не меняются с изменением pH раствора (pH 3,0, $\varphi_{1/2} = -1,37$ в; pH 8,0, $\varphi_{1/2} = -1,34$ в). Угловые коэффициенты прямых $\varphi - \lg \frac{i}{i_d - i}$ 0,10—0,11. При pH 3,0—4,0 полярорафическая волна нечеткая, так как наряду с восстановлением Co^{2+} идет восстановление ионов водорода при близком значении потенциала; при pH 8,0 в растворе начинается гидролиз CoCl_2 .

Зависимость $\varphi_{1/2}$ и i_d от pH для кобальта в присутствии избытка триоксиглутаровой кислоты представлена в табл. 1.

Таблица 1
Зависимость ($\varphi_{1/2}$)_c и i_d кобальта в присутствии триоксиглутаровой кислоты ($C_{\text{тр}} = 0,5$ мол/л) от pH раствора

pH	($\varphi_{1/2}$) _c , в	$\frac{i_d}{C}$, $\frac{\mu\text{А}}{\text{ммол/л}}$	Примечание
3,2	-1,26	3,92	Волна нечеткая
5,0	-1,34	4,83	
6,8	-1,38	4,80	
7,6	-1,39	2,87	Волны очень вытянутые
8,2	-1,42	1,68	
8,4	-1,48	1,54	

В промежутке значений pH 5,0—7,0 наблюдаются наиболее четкие полярорафические волны. При дальнейшем увеличении pH диффузионный ток резко уменьшается и кривые приобретают очень вытянутую форму (рис. 1).

Все дальнейшие исследования проводились нами в растворах с pH 6,8—6,9, так как в этих условиях наблюдается четкая волна и

большой диффузионный ток как для простого акваиона Co^{2+} , так и для ионов Co^{2+} в присутствии триоксиглутаровой кислоты.

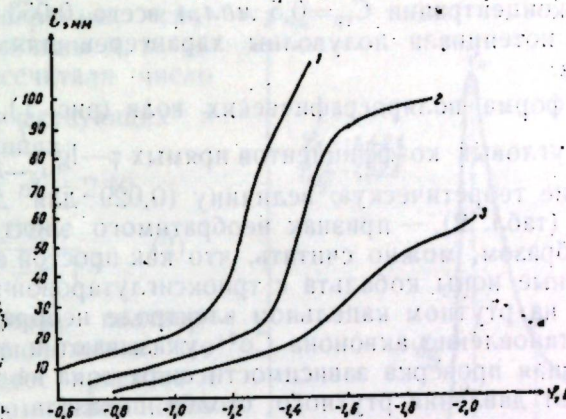


Рис. 1. Полярорафические кривые растворов 10^{-2} М Co^{2+} в присутствии 0,5 М раствора триоксиглутаровой кислоты. Фон — KCl, $\mu=1$, $t=25 \pm 0,2^\circ$:
1 — pH 3,20; 2 — pH 6,82; 3 — pH 8,40

Полученные нами полярорафические характеристики кобальта представлены в табл. 2. Потенциалы полуволны и соответствующие угловые коэффициенты прямых определены с помощью графиков $\varphi - \lg \frac{i}{i_d - i}$.

Таблица 2
Полярорафические характеристики кобальта в растворах с различным содержанием триоксиглутаровой кислоты ($C_{\text{Co}^{2+}} = 10^{-2}$ мол/л, pH 6,8 \pm 0,1)

$C_{\text{тр}}$, мол/л	$\frac{i_d}{C}$, $\mu\text{А/ммол/л}$	$\varphi_{1/2}$, в	Угловые коэффициенты $\varphi - \lg \frac{i}{i_d - i}$
Без кислоты	6,54	-1,337	0,108
$5 \cdot 10^{-3}$	5,81	-1,338	0,118
$3 \cdot 10^{-2}$	5,67	-1,346	0,132
$6 \cdot 10^{-2}$	5,04	-1,351	0,130
$1 \cdot 10^{-1}$	4,90	-1,358	0,145
$2 \cdot 10^{-1}$	4,80	-1,364	0,136
$3 \cdot 10^{-1}$	4,52	-1,373	0,142
$4 \cdot 10^{-1}$	4,76	-1,381	0,159
$5 \cdot 10^{-1}$	4,75	-1,390	0,156
$6 \cdot 10^{-1}$	4,76	-1,389	0,157

Как видно из табл. 2, по мере увеличения в растворе концентрации триоксиглутаровой кислоты наблюдается закономерный сдвиг потенциала полуволны кобальта в сторону более отрицательных значений. Это, как известно, свидетельствует о протекании в растворе процесса комплексообразования. На это же указывает наблюдаемое нами изменение окраски раствора при добавлении триоксиглутаровой

кислоты и отсутствие гидролиза CoCl_2 в растворах даже при $\text{pH} > 8$. Величина сдвига потенциала полуволны комплексного иона в избытке комплексообразователя $\Delta\varphi_{1/2} = (\varphi_{1/2})_c - (\varphi_{1/2})_s$ в нашем случае невелика и составляет при концентрации $C_{\text{тр}} = 0,5 \text{ мол/л}$ всего 0,053 в. Такой небольшой сдвиг потенциала полуволны характерен для малоустойчивых комплексов.

Вытянутая форма полярографических волн (рис. 1), вычисленные нами значения угловых коэффициентов прямых $\varphi - \lg \frac{i}{i_d - i}$, значительно превышающие теоретическую величину (0,029 для двухэлектронного процесса) (табл. 2), — признак необратимого электродного процесса. Таким образом, можно считать, что как простой аквион Co^{2+} , так и комплексные ионы кобальта с триоксиглутаровой кислотой восстанавливаются на ртутном капельном электроде необратимо. На необратимое восстановление аквиона Co^{2+} указывают и другие авторы [7, 8]. Дальнейшая проверка зависимости силы тока на полярографической кривой от давления ртутного столба показала, что величина предельного тока в исследованных нами растворах прямо пропорциональна корню квадратному из высоты столба ртути (\sqrt{h}). У основания волны ток не зависит от высоты столба ртути. Такая постепенно изменяющаяся зависимость силы тока от высоты столба ртути характерна для необратимых полярографических волн в случае, когда предельный ток определяется диффузией [9].

Так как, несмотря на необратимый характер полярографических волн, предельный ток является диффузионным, то естественно, что наблюдается прямая пропорциональность между концентрацией Co^{2+} и предельным током в растворах с избытком триоксиглутаровой кислоты. Однако из-за вытянутой формы полярографических волн в растворах с малой концентрацией Co^{2+} оказывается трудно графически определить величину предельного диффузионного тока.

Для количественной характеристики необратимости электродного процесса восстановления аквиона Co^{2+} и иона Co^{2+} в присутствии избытка триоксиглутаровой кислоты мы воспользовались методом осциллографической полярографии.

На рис. 2, 3, 4 показаны осциллограммы простого и комплексных ионов Co^{2+} (катодные и анодные) и осциллограмма фона 1 н. KCl с $\text{pH} 6,8$. Все кривые сняты на осциллографическом полярографе с новым методом синхронизации [10]. По своим основным характеристикам прибор аналогичен описанным в литературе приборам этого типа.

Осциллограммы сняты относительно ртутного дна. Характеристика капилляра: $m = 0,484 \text{ мг/сек}$, $t = 10,2 \text{ сек}$, скорость подачи напряжения $V = 2 \text{ в/сек}$.

Воспользовавшись уравнениями (1—5), предложенными П. Делахеем [9] и Я. П. Гохштейном и А. Я. Гохштейном [11] для необратимых осциллографических кривых, мы рассчитали коэффициенты переноса прямых реакций α , характеризующие осциллографическую необратимость восстановления простого и связанного в комплексы ионов Co^{2+} на ртутном капельном катоде. Для этой цели мы использовали уравнение (1) для нисходящей ветви катодной осциллографической кривой (рис. 2 и 3), приняв $n = 2$.

$$\frac{I_{\text{max}}}{I_{0,2}} = 2,62 \sqrt{\alpha n} \quad (1)$$

Для простого аквиона Co^{2+} $\alpha_1 = 0,35$, для иона Co^{2+} в присутствии избытка триоксиглутаровой кислоты $\alpha_2 = 0,10$.

Из уравнения (2) восходящей ветви осциллограммы, связывающего величины n , α , φ_n и $\varphi_{n/2}$, мы рассчитали число электронов, участвующих в катодных реакциях:

$$n_1 = 1,96 \text{ и } n_2 = 2,10.$$

$$\alpha = \frac{0,048}{n[\varphi_{n/2} - \varphi_n]} \quad (2)$$

Таким образом, подтверждается предположение, что катодный процесс простого и связанного в комплексы ионов кобальта протекает с участием двух электронов.

Проверка правильности определения α была сделана с помощью уравнения (3):

$$\alpha = \left[0,90 \cdot \frac{I_{\text{побр}}}{I_{\text{обр}}} \right]^2 \quad (3)$$

где $I_{\text{побр}}$ — максимальный ток пика необратимой волны на осциллограмме;

$I_{\text{обр}}$ — максимальный ток пика обратной осциллографической кривой, найденный из уравнения Рэндлса (4):

$$I_{\text{обр}} = 2,72 \cdot 10^3 n^{3/2} S D^{1/2} V^{1/2} C_0 \quad (4)$$

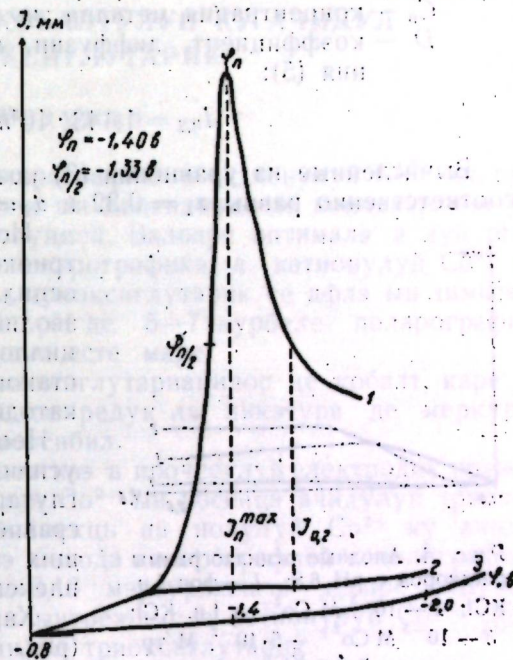


Рис. 2. Катодные осциллограммы растворов с $\text{pH} 6,8$: 1— $10^{-3} \text{ М Co}^{2+}$ в 1 н. KCl ; 2—фон 1 н. KCl ; 3—нулевая линия

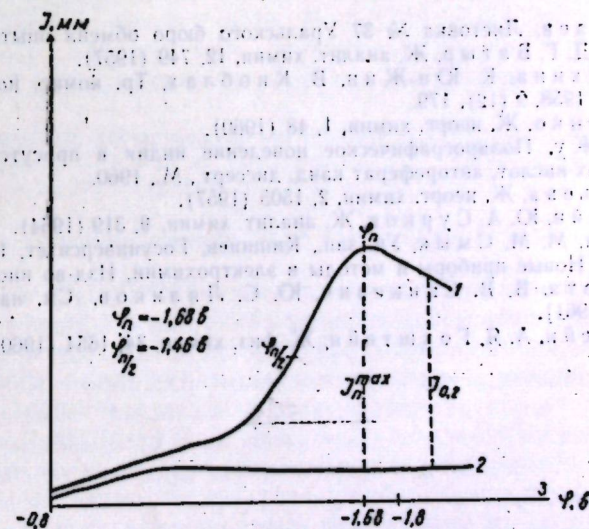


Рис. 3. Катодные осциллограммы растворов при $\text{pH} 6,8$: 1— $10^{-3} \text{ М Co}^{2+} + 5 \cdot 10^{-2} \text{ М тр}$ в 1 н. KCl ; 2—фон 1 н. KCl ; 3—нулевая линия

n — число электронов, участвующих в реакции;
 $S = 0,00848 \text{ м}^3 \cdot \text{т}^2$;
 V — скорость подачи напряжения, в/сек;
 C_0 — концентрация металла, мол/мл;
 D — коэффициент диффузии, может быть найден из уравнения (5):

$$I_{0,2} = 1,143 \cdot 10^5 n S C_0 D^{1/2} V^{1/2} \quad (5)$$

Вычисленные из уравнения (3) коэффициенты переноса оказались соответственно равны $\alpha_1 = 0,32$ и $\alpha_2 = 0,10$.

Исследование комплексов Co^{2+} с триоксиглутаровой кислотой методом осциллографической полярографии позволило сделать вывод о полной осциллографической необратимости восстановления их на ртутном капельном катоде.

Необратимость восстановления Co^{2+} усиливается в присутствии триоксиглутаровой кислоты, что вытекает из сравнения величин α , соответствующих простому и связанному в комплексы ионам.

Характер анодных осциллограмм (рис. 4) говорит о необратимом анодном процессе окисления кобальта.

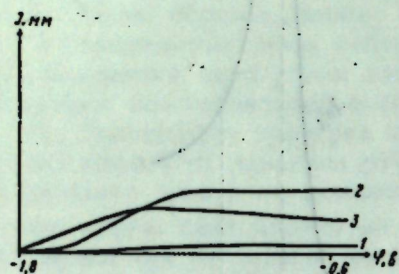


Рис. 4. Анодные осциллограммы растворов с pH 6,8: 1 — фон и н. КСl; 2 — 10^{-3} М Co^{2+} в 1 н. КСl; 3 — 10^{-3} М Co^{2+} + $5 \cdot 10^{-2}$ М тр в 1 н. КСl

Необратимое восстановление исследованных комплексов кобальта с триоксиглутаровой кислотой не позволило нам на основании полученных полярографических характеристик определить состав и константы нестойкости образующихся комплексов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Тананаев, Листовка № 37 Уральского бюро обмена опытом, 1942.
2. А. В. Аблов, Д. Г. Батыр, Ж. аналит. химии, 12, 749 (1957).
3. А. К. Лаврухина, К. Юн-Жин, В. Кноблах, Тр. комис. по аналит. химии АН СССР, 1958, 9 (12), 179.
4. Н. К. Давиденко, Ж. неорг. химии, 1, 48 (1960).
5. Ань Дзин-Жу, Полярографическое поведение иония в присутствии некоторых органических кислот, автореферат канд. диссерт., М., 1960.
6. В. В. Григорьева, Ж. неорг. химии, 2, 1505 (1957).
7. П. Я. Гохштейн, Ю. А. Сурков, Ж. аналит. химии, 9, 319 (1954).
8. Я. И. Турьян, М. М. Смык, Уч. зап., Кишинев, Госуниверситет, 14, 11 (1954).
9. П. Делахей, Новые приборы и методы в электрохимии, Изд-во иностр. лит., 1957.
10. Л. А. Альбота, В. В. Синкевич, Ю. С. Ляликов, См. настоящий номер Известий (1961).
11. Я. П. Гохштейн, А. Я. Гохштейн, Ж. физ. химии, 34, 1654 (1960).

Е. Г. ЧИКРЫЗОВА, Ю. С. ЛЯЛИКОВ

ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЛАРОГРАФИКЭ А КОМПУСУЛУЙ КОМПЛЕКС АЛ КОБАЛТУЛУЙ КУ АЧИДУЛ ТРИОКСИГЛУТАРИК

Резумат

Есте черчетатэ пуртаря поларографикэ а катионулуй Co^{2+} ын презенца ачидулуй триоксиглутарик ын депенденцэ де концентрация ултимулуй ши валоаря рН ал солуцией. Валоаря оптималэ а луй рН а солуцией пентру калкуларя поларографикэ а катионулуй Co^{2+} ын презенца унууй присос де ачид триоксиглутарик се афлэ ын лимителе 5—7. Ла ачесте валорь а луй рН де 5—7 курбеле поларографиче сынт кларе, курентул де дифузиэ есте маре.

Компуший комплекс а триоксиглутариацилор де кобалт, каре се формязэ ын ынвоелиле ачестя, се редук ла пикэтура де меркур а электродулуй пикурэтор, иверсибил.

Пентру карактеризаря кантитативэ а прочесулуй электродик иверсибил де редучере а катионулуй Co^{2+} ын абсенца ачидулуй триоксиглутарик ши ын компуший комплекс ай понулуй Co^{2+} ку ачидул триоксиглутарик есте фолоситэ метода поларографией осцилографиче.

Коефициентул калкулат $\alpha = 0,10$ мэртурисеште деспре редучерея осцилографик иверсибилэ ын ынтрешиме а катионулуй Co^{2+} , легат ын компушь комплекс ку ачидул триоксиглутарик.

Мэримя коефициентулуй ын казул акваонулуй с'а доведит егалэ ку 0,35, чея че ла рындул сэу индикэ редучерея осцилографик иверсибилэ а катионулуй Co^{2+} пе пикэтура де меркур.

Г. А. ПОПОВИЧ

СОЛИ КСИЛОТРИОКСИГЛУТАРОВОЙ КИСЛОТЫ
С ОДНО- И ДВУХВАЛЕНТНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Ксилотриоксиглутаровая (триоксиглутаровая) кислота находит все более широкое применение в аналитической химии в качестве маскирующего средства для ряда катионов [1], для ионообменного хроматографического разделения элементов [2, 3, 4, 5, 6, 7], при определении сахаров [8, 9], в медицине [10] как хороший стабилизатор и консервант крови, в пищевой [11] и кожевенной [12] промышленности; как заменитель винной и лимонной кислот. Возрос также интерес к изучению реакции комплексообразования триоксиглутаровой кислоты с целым рядом металлов [13, 14, 15, 16, 17, 18]. Однако в литературе отсутствуют сведения о простых солях одно- и двухвалентных металлов с триоксиглутаровой кислотой. Известно только, что соли тяжелых металлов образуют с нею аморфные осадки, формулы которых не установлены [15, 19].

Триоксиглутаровая кислота, как сильная двухосновная кислота [20, 21], образует кислые соли при замещении металлом атома водорода одной карбоксильной группы (например, $\text{KHC}_5\text{H}_6\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и средние соли при замещении металлом атомов водорода обеих карбоксильных групп (например, $\text{K}_2\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [22]).

Помимо этих двух видов солей, известны еще основные триоксиглутараты ($\text{SnO} \cdot \text{SnC}_5\text{H}_6\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$). В воде кислые триоксиглутараты щелочных металлов менее растворимы, чем средние. Средние соли триоксиглутаровой кислоты с другими металлами мало или совсем нерастворимы в воде.

Ниже описываются некоторые соли триоксиглутаровой кислоты, синтезированные впервые.

Кислые триоксиглутаровокислые соли одновалентных металлов

1. Кислый триоксиглутарат калия $\text{KHC}_5\text{H}_6\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ получен из пищевой триоксиглутаровой кислоты следующим образом: ~2 М раствор триоксиглутаровой кислоты разделяется на две части, из которых одна, нейтрализованная концентрированным раствором КОН, смешивается со второй. Через некоторое время выпадает обильный осадок мелких кристаллов. Кристаллы отсасываются и промываются 2—3 раза холодной водой. Маточный раствор, а также промывные воды собираются вместе, упариваются до $\frac{1}{3}$ объема и снова охлаждаются. Выпавшая новая порция кристаллов соединяется с первой. Для получения чистого вещества сырой продукт перекристаллизуется из воды. При медленном охлаждении выпадают очень крупные бесцветные кристаллы в виде ромбических бипирамид со срезанными верши-

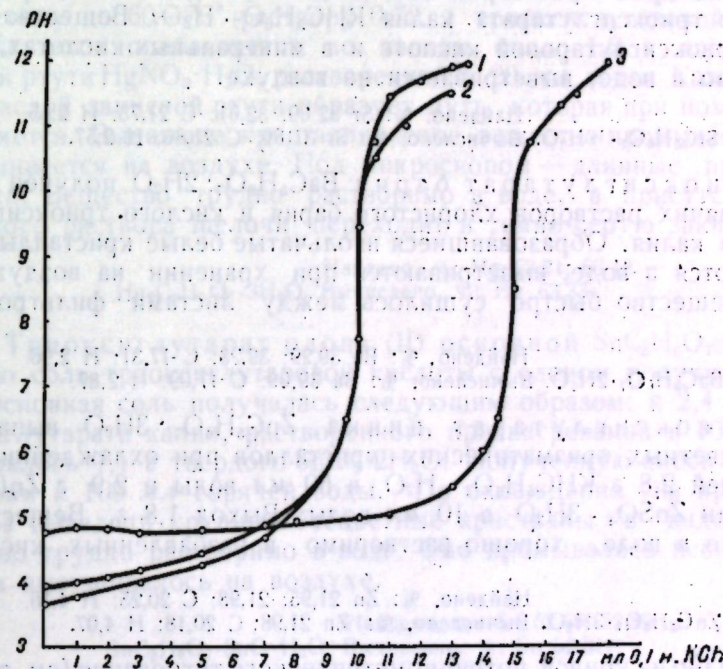
нами. Кристаллы промываются несколько раз водой и высушиваются на воздухе. Выход 91 %.

Найдено, %: К 16,64; 16,49; С 25,19; 25,30; Н 3,90; 3,78.
 $\text{KHC}_5\text{H}_6\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: К 16,55; С 25,43; Н 3,84.

Определить кристаллизационную воду кислого триоксиглутарата калия путем нагревания в сушильном шкафу не удалось: соль вспучивается и переходит в пористую светло-желтую массу. Кристаллизационная вода определялась над P_2O_5 .

Найдено H_2O , %: 7,52; 7,57.
 $\text{KHC}_5\text{H}_6\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Вычислено H_2O , %: 7,63.

Кислый триоксиглутарат калия растворяется в воде ~1 мол/л при 20°. Как видно из рисунка (кривая 1), на 1 мол $\text{KHC}_5\text{H}_6\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ расходуется 1 экв. КОН.



Зависимость pH от количества прибавленного КОН к 0,2361 г $\text{KHC}_5\text{H}_6\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в 10 мл воды (кривая 1); 0,1973 г $\text{NH}_4\text{HC}_5\text{H}_6\text{O}_7$ в 10 мл воды (кривая 2); 0,2794 г $\text{ZnC}_5\text{H}_6\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в 10 мл воды (кривая 3)

Качественными опытами было показано, что кислый триоксиглутарат калия может заменить кислый виннокислый калий $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ в красильной промышленности при процессах протравливания тканей, при гальваническом лужении, при серебрении в зеркальном производстве, в кондитерском и хлебопекарном деле.

2. Кислый триоксиглутарат натрия $\text{NaHC}_5\text{H}_6\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ выпадает в виде мелких призматических кристаллов при упаривании водных растворов триоксиглутаровой кислоты с $\frac{1}{2}$ экв гидрата окиси натрия. Соль очень легко растворяется в воде с образованием пересыщенных растворов.

Найдено, %: Na 10,57; 10,61; С 27,38; Н 4,05.
 $\text{NaHC}_5\text{H}_6\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: Na 10,45; С 27,29; Н 4,12.

III. Кислый триоксиглутарат аммония $\text{NH}_4\text{HC}_5\text{H}_6\text{O}_7$. При смешивании равных объемов триоксиглутаровой кислоты и нейтральной аммониевой соли через некоторое время (около часа) выпадают тонкие призматические прозрачные кристаллы, которые отфильтровываются, промываются один раз ледяной водой, несколько раз 75%-ным спиртом и высушиваются на воздухе. Соль легко растворима в воде, трудно растворима в спирте. Титруется щелочью (см. рисунок, кривая 2).

Найдено, %: N 6,92; 7,25; C 30,52; H 5,58.
 $\text{NH}_4\text{HC}_5\text{H}_6\text{O}_7$. Вычислено, %: N 7,10; C 30,46; H 5,62.

Триоксиглутаровокислые соли двухвалентных металлов

I. Триоксиглутарат стронция $\text{SrC}_5\text{H}_6\text{O}_7 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ медленно выпадает в виде кристаллического осадка при сливании равных объемов одномолярных растворов азотнокислого стронция $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и кислого триоксиглутарата калия $\text{KHC}_5\text{H}_6\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Вещество растворимо в триоксиглутаровой кислоте и в минеральных кислотах, трудно растворимо в воде, выветривается на воздухе.

Найдено, %: Sr 32,09; 32,01; C 21,75; H 2,55.
 $\text{SrC}_5\text{H}_6\text{O}_7 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: Sr 31,89; C 21,86; H 2,57.

II. Триоксиглутарат бария $\text{BaC}_5\text{H}_6\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ получен при сливании горячих растворов хлористого бария и кислого триоксиглутаровокислого калия. Образовавшиеся игольчатые белые кристаллы трудно растворяются в воде, выветриваются при хранении на воздухе. Для анализа вещество быстро сушилось между листами фильтровальной бумаги.

Найдено, %: Ba 39,29; 39,23; C 17,31; H 2,96.
 $\text{BaC}_5\text{H}_6\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: Ba 39,09; C 17,09; H 2,87.

III. Триоксиглутарат цинка $\text{ZnC}_5\text{H}_6\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ выпадает в виде бесцветных призматических кристаллов при охлаждении смеси, содержащей 2,8 г $\text{KHC}_5\text{H}_6\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в 50 мл воды и 2,9 г $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в 10 мл воды. Выход 1,8 г. Вещество нерастворимо в воде, хорошо растворимо в разбавленных кислотах и щелочах.

Найдено, %: Zn 21,95; 21,98; C 20,25; H 4,16.
 $\text{ZnC}_5\text{H}_6\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: Zn 21,98; C 20,18; H 4,07.

Как видно из кривой потенциометрического титрования (см. рисунок, кривая 3), для растворения 1 мол триоксиглутарата цинка необходимо прибавить 1,5 мол гидрата окиси калия. Следует предположить, что в этом случае образуется легко растворимое комплексное соединение, состав которого не определялся. Комплексообразование сопровождается выделением ~ 1,5 экв ионов водорода.

IV. Триоксиглутарат кадмия $\text{CdC}_5\text{H}_6\text{O}_7$. Для получения этой соли к раствору 2,3 г $\text{CdCl}_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ в 20 мл воды, нагретой до 60—70°, по каплям прибавляется раствор, содержащий 3 г $\text{KHC}_5\text{H}_6\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в 20 мл воды. При охлаждении из раствора выпадают квадратные бесцветные пластинки. Кристаллы промываются водой и высушиваются на воздухе. Выход 1,55 г.

Найдено, %: Cd 38,63; 38,71.
 $\text{CdC}_5\text{H}_6\text{O}_7$. Вычислено, %: Cd 38,69.

Добавление небольшого количества щелочи к маточному раствору приводит к немедленному выпадению хлопьевидного осадка, который при нагревании переходит в кристаллический триоксиглутарат кадмия. Таким образом, из маточного раствора получено еще 1,2 г вещества.

V. Триоксиглутарат ртути окисный $\text{HgC}_5\text{H}_6\text{O}_7$. ~ 1 г азотнокислой ртути $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ растворяется при нагревании в 100 мл воды, содержащей 0,73 г триоксиглутаровой кислоты. Горячий раствор быстро фильтруется. Через короткое время из раствора начинают выпадать игольчатые бесцветные кристаллы, которые отсаиваются, промываются водой и высушиваются на воздухе.

Найдено, %: Hg 53,06; 52,87.
 $\text{HgC}_5\text{H}_6\text{O}_7$. Вычислено, %: Hg 52,97.

Вещество трудно растворимо в воде. Облитое щелочью, оно переходит в желтую окись ртути.

Триоксиглутарат ртути окисный можно также получить, если вместо триоксиглутаровой кислоты брать кислый триоксиглутарат калия.

VI. Триоксиглутарат ртути закисный $\text{Hg}_2\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. К нагретому до 60—70° раствору 0,72 г триоксиглутаровой кислоты в 100 мл воды прибавляется по каплям около 1,2 г азотнокислой закисной ртути $\text{Hg}_2\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, растворенной в 20 мл воды. Каждая капля азотнокислой закисной ртути образует муть, которая при помешивании растворяется. Выпавшее кристаллическое вещество промывается водой и высушивается на воздухе. Под микроскопом — длинные прозрачные иголки. Вещество трудно растворимо в воде, в присутствии разбавленного раствора щелочи переходит в темно-серую закись ртути.

Найдено, %: Hg 63,21; 63,18.
 $\text{Hg}_2\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: Hg 63,33.

VII. Триоксиглутарат олова (II) основной $\text{SnC}_5\text{H}_6\text{O}_7 \cdot \text{SnO} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Простую соль триоксиглутаровой кислоты с оловом получить не удалось. Основная соль получалась следующим образом: к 2,4 г кислого триоксиглутарата калия, растворенного при нагревании в 10 мл воды, прибавлялось 1,1 г твердого $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Полученную смесь приливали по каплям к 100 мл горячей воды. По охлаждении из прозрачного раствора выпадали крупные бесцветные кристаллы в виде призмы. Вещество трудно растворимо в воде. Оно промывалось несколько раз водой и высушивалось на воздухе.

Найдено, %: Sn 52,68; 52,89.
 $\text{SnC}_5\text{H}_6\text{O}_7 \cdot \text{SnO} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: Sn 52,81.

VIII. Триоксиглутарат свинца $\text{PbC}_5\text{H}_6\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$. 3 г кислого триоксиглутарата калия растворяют в 80 мл воды. К нагретому до 60—70° раствору медленно прибавляют 2 г $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ в 20 мл воды. Смесь хорошо взбалтывают. Через несколько секунд начинают выпадать длинные бесцветные прямоугольные призмы. В воде они трудно растворимы, но растворяются в щелочах, промываются водой, высушиваются на воздухе.

Найдено, %: Pb 51,20; 51,35.
 $\text{PbC}_5\text{H}_6\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: Pb 51,39.

IX. Триоксиглутарат марганца (II) $\text{MnC}_5\text{H}_6\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. 2 г хлористого марганца $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, растворенные в 20 мл воды, прибавляют к раствору 3 г кислого триоксиглутарата калия в 20 мл воды. Через несколько часов из этой смеси выпадают кристаллы в виде шестигонных призм бледно-розового цвета, которые фильтруют, промывают водой и высушивают на воздухе. Выход 1,5 г. Вещество нерастворимо в воде, но растворяется в кислотах. Под действием щелочи оно разлагается с образованием двуокиси марганца.

Найдено, %: Mn 20,32; 20,37.
 $MnC_5H_6O_7 \cdot 2H_2O$. Вычислено, %: Mn 20,41.

X. Триоксиглутарат железа (II) $FeC_5H_6O_7 \cdot 3H_2O$. Соединение медленно выпадает в виде крупных прямоугольных зеленовато-желтых призм из водного раствора 3 г кислого триоксиглутарата калия при добавлении на холоду 4,8 г соли Мора $Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O$. Полученные кристаллы фильтруют, промывают водой и высушивают на воздухе. Выход 0,7 г.

Найдено, %: Fe 19,43; 19,45, C 20,78, H 4,14.
 $FeC_5H_6O_7 \cdot 3H_2O$. Вычислено, %: Fe 19,39; C 20,85; H 4,20.

XI. Триоксиглутарат кобальта (II) $CoC_5H_6O_7 \cdot 3H_2O$. При смешивании равных объемов теплых одномольярных растворов кислого триоксиглутарата калия и хлористого кобальта (II) выпадают розовые квадратные пластины, которые отсасывались, промывались водой и высушивались на воздухе. Из 4,7 г $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ получено 3,2 г кристаллического вещества.

Найдено, %: Co 20,11; 20,18; C 20,76; H 4,11.
 $CoC_5H_6O_7 \cdot 3H_2O$. Вычислено, %: Co 20,25; C 20,64; H 4,16.

ВЫВОДЫ

Получены в кристаллическом состоянии и описаны соли ксилотриоксиглутаровой кислоты с некоторыми одно- и двухвалентными металлами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Анализ черных металлов, Уральск. ин-т черных металлов, Лаб. станд. образцов, Свердловск, М., 96, 1951.
2. А. К. Лаврухина, К. Юн-Пин, В. Кноблах, Тр. ком. по аналит. химии, IX(XII), 178 (1958).
3. Ф. И. Павлоцкая, А. К. Лаврухина, Атомная энергия, 1, 115 (1956).
4. I. Cunningham, M. Sizeland, H. Willis, J. Eakins, J. Inorg. a. Nucl. Chem., 1, 163 (1953).
5. R. Vickory, J. Chem. Soc., 4375 (1952).
6. L. Wish, E. Freiling, L. Vupney, J. Amer. Chem. Soc., 76, 3444 (1954).
7. Д. И. Рябчиков, А. Н. Ермаков, В. К. Беляева, И. Н. Маров, Ж. неорг. химии, 5, 1051 (1960).
8. А. В. Аблов, Д. Г. Батыр, Ж. аналит. химии, 15, 734 (1960).
9. А. В. Аблов, Д. Г. Батыр, Изв. Молд. фил. АН СССР, № 12(78) (1960).
10. П. П. Шорыгин, Химия углеводов, Гостехиздат, 61 (1932).
11. Я. З. Плюшкин, И. М. Четвериков, Ж. прикл. химии, 7, 1008 (1934).
12. Я. З. Плюшкин, Маслобояное жировое дело, № 3, 37 (1934).
13. Я. А. Фиалков, В. В. Григорьева, Ж. неорг. химии, 1, 2504 (1956).
14. Я. А. Фиалков, В. В. Григорьева, Ж. неорг. химии, 2, 287 (1957).
15. В. В. Григорьева, Ж. неорг. химии, 2, 1505 (1957).
16. Я. А. Фиалков, Н. К. Давиденко, Ж. неорг. химии, 2, 2562 (1957).
17. Н. К. Давиденко, Ж. неорг. химии, 4, 2469 (1959).
18. О. Е. Звягинцев, Л. Г. Хроменков, Ж. неорг. химии, 6, 1074 (1961).
19. Н. А. Сычев, Ж. прикл. химии, 11, 68 (1938).
20. В. В. Григорьева, Укр. хим. жур., 23, 306 (1957).
21. И. К. Давиденко, Ж. общ. химии, 28, 859 (1958).
22. E. Fischer, B., 24, 1843 (1891).

Г. А. ПОПОВИЧ

СЭРУРИЛЕ АЧИДУЛУЙ КСИЛОТРИОКСИГЛУТАРИК КУ УНЕЛЕ МЕТАЛЕ МОНО- ШИ БИВАЛЕНТЕ

Резумат

При евапораря солуцинилор ачидулуй ксилотриоксиглутарик ку $\frac{1}{2}$ экв гидроксид де калиу, натриу сау амонiu се пречипитэ субстанце кристалине ку урмэтоаря композицие: $KHC_5H_6O_7 \cdot H_2O$, $NaHC_5H_6O_7$ ши $NH_4HC_5H_6O_7$. Ын урма реакцией де дублу скимб ынтре ксилотриоксиглутаратул ачид де калну ши сэруриле металелор биваленте ау фост обцинуте урмэтоареле субстанце кристалине: $SrC_5H_6O_7 \cdot \frac{1}{2}H_2O$, $BaC_5H_6O_7 \cdot 2H_2O$, $ZnC_5H_6O_7 \cdot 3H_2O$, $CdC_5H_6O_7$, $HgC_5H_6O_7$, $Hg_2C_5H_6O_7 \cdot 3H_2O$, $SnC_5H_6O_7 \cdot SnO \cdot H_2O$, $PbC_5H_6O_7 \cdot H_2O$, $MnC_5H_6O_7 \cdot 2H_2O$, $FeC_5H_6O_7 \cdot 3H_2O$, $CoC_5H_6O_7 \cdot 3H_2O$.

Б. А. ОРГИЯН, К. Я. КРАСНОЛОБ

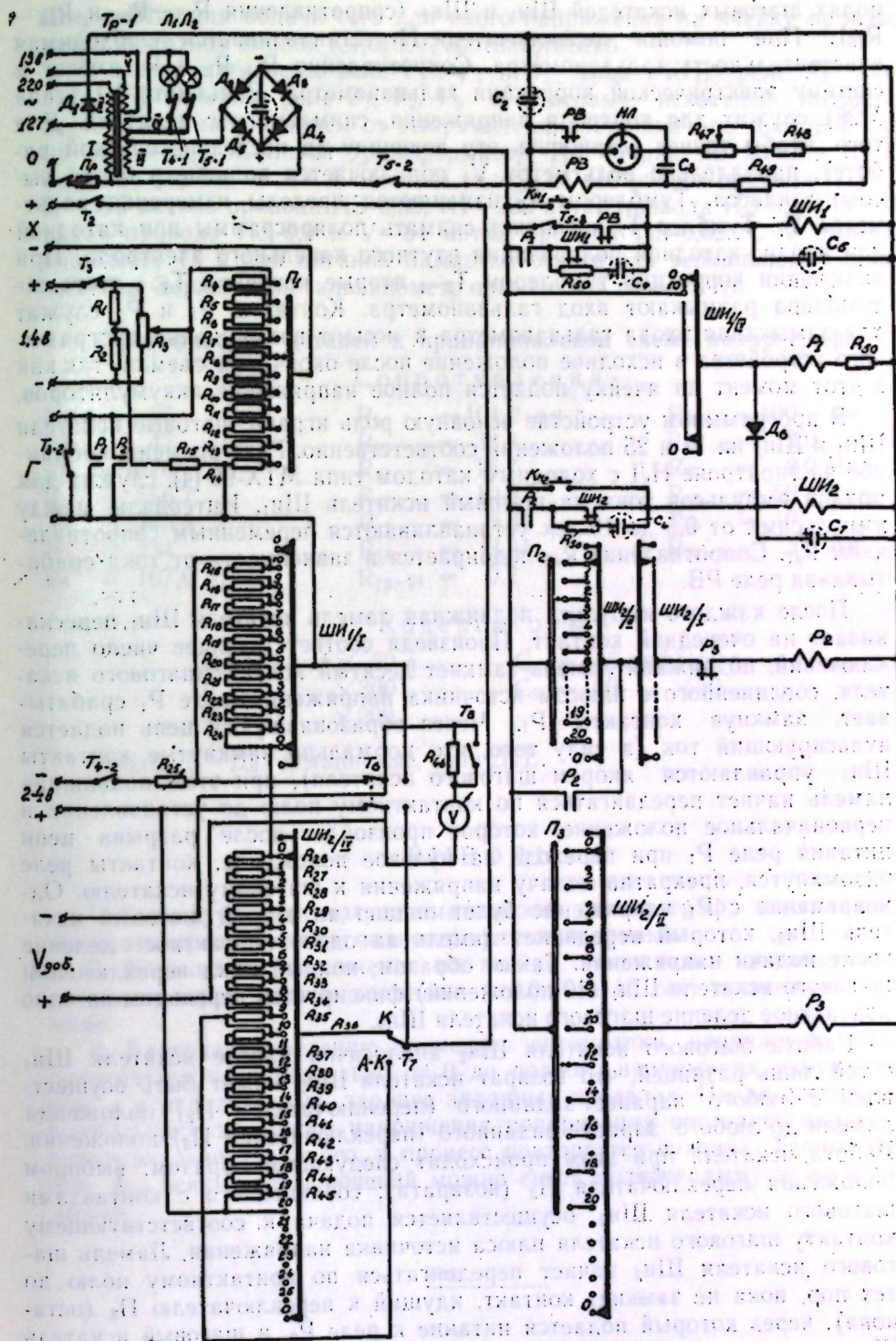
ПОЛУАВТОМАТИЧЕСКИЙ ПОЛЯРОГРАФ

Полярграфы, применяемые в настоящее время в полярографическом анализе, можно разделить на две группы: простые полярграфы с записью полярграмм от руки или фотозаписью [1, 2] и электронные полярграфы [3] с наблюдением полярографических кривых на экране осциллографа или записью их самописцем на бумажную ленту. В промышленных аналитических лабораториях применяются полярграфы в основном первого типа из-за простоты конструкции и обслуживания. Промышленность также выпускает больше полярграфов первого типа. Электронные полярграфы, наряду с преимуществом в чувствительности, имеют промоздки электронные схемы, требуют более квалифицированного обслуживания и более жестких условий в работе (постоянство напряжения электросети, отсутствие промышленных помех и др.), что не всегда выполнимо в заводских лабораториях. Кроме того, применение электронных полярграфов часто бывает нецелесообразным при проведении массовых полярографических анализов в ряде отраслей промышленности, где высокая чувствительность не играет решающей роли.

Описываемый прибор отличается относительной простотой, а благодаря введению в него элементов автоматики облегчается работа и аналитика. Напряжение на ячейке нарастает автоматически, скачками, через 0,01 или 0,02 в (в зависимости от напряжения аккумуляторов) в определенные, заранее заданные промежутки времени (от 0,5 до 10 сек). Кроме того, по желанию работающего напряжение на ячейке может расти не обязательно от 0 до 2 в (или 4 в), а в определенных, заранее заданных пределах, необходимых для снятия той или иной волны. Снятие полярграммы заключается только в записи показаний гальванометра через определенные промежутки времени. После снятия волны, если прибор не выключить, он сбрасывает напряжение на ячейке до заданного (или до 0) и снова начинает повышать его скачками, то есть фактически заново повторяет пройденный цикл. Таким образом, полярграмму можно повторить подряд нужное число раз, не производя никаких переключений. При желании можно перейти с автоматической подачи напряжения на ручную, и тогда работа на приборе ничем не отличается от работы на обычном визуальном полярографе. В настоящее время изучается возможность работы данного полярографа с самописцем.

По выполняемым функциям схема прибора (см. рисунок) состоит из двух частей: измерительной и программной.

Измерительная часть представляет собой схему обычного полярографа. Напряжение на ячейку подается от источника постоянного напряжения (аккумуляторов) при помощи делителя, который собран на



Принципиальная схема полуавтоматического полярографа

1739699
Центральная научная библиотека
Академии наук Молдавской ССР

полях шаговых искателей Ши_1 и Ши_2 (сопротивления R_{15} — R_{24} и R_{26} — R_{45}). При помощи переключателя П_1 устанавливается необходимая чувствительность гальванометра. Сопротивления R_1 , R_2 и R_3 входят в систему электрической коррекции гальванометра. Вольтметр V_1 (типа М28) служит для контроля напряжения, снимаемого с делителя. Для того чтобы точнее установить эту величину (в исследовательской работе), параллельно вольтметру V_1 подключается вольтметр более высокого класса. Тумблером T_8 изменяются пределы измерения вольтметра V_1 . Тумблер T_7 позволяет снимать полярogramмы при катодной или анодно-катодной поляризации ртутного капельного электрода. При включении коррекции тумблером T_{3-1} вторые контакты T_{3-2} этого же тумблера размыкают вход гальванометра. Контакты R_1 и R_2 служат для замыкания входа гальванометра в момент возвращения программного устройства в исходное положение после окончания съемки, так как в этот момент на ячейку подается полное напряжение аккумуляторов.

В программном устройстве основную роль играют шаговые искатели Ши_1 и Ши_2 на 11 и 25 положений соответственно. Реле времени, собранное на тиратроне НЛ с холодным катодом типа МТХ-90 [4], служит для подачи импульсов тока на шаговый искатель Ши_1 . Интервалы между импульсами от 0,5 до 10 сек устанавливаются переменным сопротивлением R_{47} . Сопротивление R_{49} подбирается в зависимости от тока срабатывания реле РВ.

После каждого импульса подвижная ламель искателя Ши_1 перескакивает на очередной контакт. Произведя соответствующее число переключений, подвижная ламель замкнет десятый контакт шагового искателя, соединенного с плюсом источника напряжения, реле R_1 сработает, замкнув контакты R_1 . Через образовавшуюся цепь подается пульсирующий ток (в силу того, что нормально замкнутые контакты Ши_1 управляются якорем шагового искателя), при этом подвижная ламель начнет передвигаться по контактному полю до установления в первоначальное положение, которое произойдет после разрыва цепи питания реле R_1 при переходе на нулевое положение, контакты реле разомкнутся, прекратив подачу напряжения к шаговому искателю. Одновременно с R_1 напряжение будет подано на второй шаговый искатель Ши_2 , который передвинет ламель на одно контактное деление после подачи напряжения. Таким образом, полный цикл переключений шагового искателя Ши_1 (10 положений) фиксируется переходом на одно контактное деление шагового искателя Ши_2 .

Работа шагового искателя Ши_2 аналогична работе искателя Ши_1 , с той лишь разницей, что возврат искателя Ши_2 может быть осуществлен с любого заранее заданного (переключателем П_2) положения ламели до любого заранее заданного (переключателем П_3) положения. Работа искателя при этом происходит следующим образом: выбором положения переключателя П_2 (возврата), соединенного с контактами шагового искателя Ши_2 , осуществляется подача к соответствующему контакту шагового искателя плюса источника напряжения. Ламель шагового искателя Ши_2 начнет передвигаться по контактному полю до тех пор, пока не замкнет контакт, идущий к переключателю П_3 (останова), через который подается питание к реле R_3 , и шаговый искатель Ши_2 остановится. Таким образом может быть осуществлен возврат и остановка шагового искателя Ши_2 в любом положении диапазона контактного поля, в зависимости от положения переключателей П_2 и П_3 .

При желании можно перейти на ручную работу. Для этого тумблером T_{5-3} отключается реле времени и переключение шаговых искателей

Ши_1 и Ши_2 для подачи того или иного напряжения на ячейку производится нажатием кнопок Кн_1 и Кн_2 соответственно.

В схеме применены реле РВ, R_1 и R_2 типа РКН, реле R_3 типа МРЦ [5]. Обмотки реле R_1 , R_2 , R_3 и шаговых искателей питаются постоянным напряжением от выпрямителя, собранного по мостовой схеме (D_2 — D_5). Силовой трансформатор Тр_1 собран на железе Ш-25, толщина пакета 40 мм, I обмотка содержит 440 витков провода ПЭ-0,3, II—570 витков провода ПЭ-0,38, III—232 витка провода ПЭ-0,55, IV—31 виток провода ПЭ-0,9 и V—64 витка провода ПЭ-0,62. С V обмотки снимается 13 в для питания лампочки осветителя зеркального гальванометра. Зеркальный гальванометр применялся типа М17/6.

Спецификация деталей к принципиальной схеме полярграфа

Сопротивления		
$R_{1-2} = 25$ ком	$R_9 = 101,2$ ом	$R_{25} = 100$ ом
$R_3 = 47$ „	$R_{10} = 33,4$ „	$R_{26-45} = 2,0$ „
$R_4 = 1670$ ом	$R_{11} = 16,7$ „	$R_{47} = 2,0$ Мом
$R_5 = 556,7$ „	$R_{12} = 10,2$ „	$R_{48} = 50$ ком
$R_6 = 445,3$ „	$R_{13} = 3,34$ „	$R_{49} = 10$ „
$R_7 = 334$ „	$R_{14} = 3,34$ „	$R_{50-51} = 5$ ом
$R_8 = 167,0$ „	$R_{15-24} = 0,2$ „	

Конденсаторы

$C_1 = 50$ мкф $\times 50$ в	$C_{4,6} = 5$ мкф $\times 50$ в
$C_2 = 10$ „ $\times 300$ „	$C_{5,7} = 100$ „ $\times 50$ „
$C_3 = 10$ „ $\times 200$ „	

Диоды D_1 — D_6 германиевые, типа Д7Е.

ВЫВОДЫ

1. Сконструирован полуавтоматический полярграф, позволяющий автоматизировать снятие полярграфических кривых.
2. Повышение напряжения на ячейке происходит автоматически скачками через заранее заданные (от 0,5 до 10 сек) промежутки времени.
3. Благодаря введению элементов автоматизации, напряжение может повышаться не обязательно от 0 до полного напряжения аккумуляторов, а в определенных, заранее заданных пределах. После достижения наибольшего заданного напряжения поляризации последнее падает до первоначально заданного, и процесс повторяется сначала. Таким образом, без всяких переключений можно снять полярogramму нужное число раз.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. К. Делимарский, А. В. Городынский, Электронные процессы и методы исследования в полярографии, Изд-во АН Укр. ССР, Киев, 1960.
2. И. А. Коршунов, Тр. ком. по аналит. химии, 1949, т. II (V).
3. С. Б. Цфасман, Электронные полярографы, М., Металлургиздат, 1960.
4. Г. В. Дружинин, Реле времени, М.—Л., Госэнергоиздат, 1959.
5. Справочник по элементам автоматики, под редакцией Б. С. Сотскова, М.—Л., Госэнергоиздат, 1958.

Б. А. ОРГИЯН, К. Я. КРАСНОЛОБ

ПОЛАРОГРАФ СЕМИАУТОМАТ

Резюме

А фост конструит ун поларограф семиаутомат, каре дэ посибилитатя де а ынрежистра курбе поларографиче. Мэримя тенсиуний асупра васулуй електrolитик аре лок трептат аутомат дупэ время динаинте стабилитэ де ла 0,5 пынэ ла 10 сек. Скимбаря тенсиуний се петрече ла фел ын лимителе фиксате ынаните. Дупэ че тенсиуня капэтэ валоаря максималэ, аутомат аре лок кэдеря тенсиуний пынэ ла валоаря инициналэ. Астфел, аутомат се пот ынрежистра курбе поларографиче ын серие.

Ю. С. ЛЯЛИКОВ, И. И. ВАТАМАН, В. М. РОПОТ

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИВЫХ СИЛА ТОКА — ВРЕМЯ
НА РТУТНОЙ КАПЛЕ

За последние годы по полярографии появился ряд работ, связанных с изучением кривых сила тока — время.

Исследуя зависимость возрастания мгновенного тока от времени на так называемой первой капле (капля без предварительной поляризации), Смолер и другие [1, 2] нашли, что для обратимых окислительно-восстановительных систем, продукт восстановления которых образует амальгаму с ртутью, показатель кривых $(i-t)$ ($i=kt^x$) возрастает с увеличением потенциала вплоть до постоянного значения при потенциале предельного тока. Экспериментально найденные значения показателя кривых $(i-t)$ в зависимости от потенциала совпадают со значениями, теоретически вычисленными для сферической диффузии. Авторы отмечают, что и в случае необратимых процессов ход кривых $(i-t)$ и значение их показателей хорошо совпадают с теоретически вычисленными.

Фрумкин и другие [3] изучили кривые зависимости силы тока от времени роста капли при восстановлении анионов $S_2O_8^{2-}$ и $[Fe(CN)_6]^{3-}$ в присутствии тетрабутиламмония, тетраамиламмония, тетрагексилламмония и La^{3+} . Авторы приходят к выводу, что при объяснении кривых $(i-t)$ необходимо учесть два фактора: степень заполнения поверхности ртутной капли поверхностно-активным веществом и влияние изменения потенциала, которое, согласно уравнению Фрумкина и Флориановича, приводит к экспоненциальной зависимости силы тока от количества адсорбционного вещества [4].

К аналогичным выводам приходят Шмид и Рейлей [5] при исследовании кривых $(i-t)$ раствора комплексного иона Cu^{2+} с этилдиаминтетраацетатом рН 4,6 в присутствии тимола. Авторы подчеркивают, что покрытие поверхности капли зависит от времени, коэффициента адсорбции, постоянства скорости адсорбции, коэффициента диффузии и концентрации адсорбированного вещества.

Кута, Вебер и Коутецкий [6] теоретически вывели уравнение для средних токов в случае, когда процесс не протекает на поверхности электрода, занятой поверхностно-активным веществом. Экспериментальные данные падения тока и сдвига кривых $(i-t)$, полученные этими авторами, хорошо согласуются с предлагаемыми теоретическими закономерностями. Представляет интерес работа Делаксая и Трахтенберга [7], в которой показано, что форма и степень подавления кривой раствора Cd^{2+} как функция от концентрации тимола в большей мере зависит от концентрации и природы фона.

Имеющиеся литературные данные неполно использовали кривые ($i-t$) как для объяснения ряда физико-химических явлений, так и для решения задач чисто аналитического порядка, что и привело нас к постановке данной работы. Один из авторов имел возможность познакомиться с работами доктора Смолера в Институте полярной географии Чехословацкой Академии наук по изучению кривых ($i-t$) и воспользоваться рядом ценных его советов в постановке этих опытов.

Экспериментальная часть

Съемка кривых ($i-t$) проводилась на шлейфовом осциллографе типа Н-700 с чувствительностью гальванометра $3,1 \cdot 10^{-6}$ а/мм/м. Ток подавался на осциллограф через усилитель постоянного тока на полупроводниках, собранный по схеме (рис. 1), разработанной в контрольно-измерительной лаборатории Молдавского филиала АН СССР под руководством В. В. Сенкевича. Применение усилителя позволило с успехом записывать на осциллографе полярнографические токи порядка 10^{-8} а.

Характеристика применяемого капилляра была: $m^{2/3}t^{1/6} = 3,933$ мг^{2/3} сек^{-1/2}. Нами были изучены кривые ($i-t$) восстановления катионов Cd^{2+} и Cu^{2+} на капельном ртутном катоде в присутствии поверхностно-активных веществ: желатина, камфары, изоамилового спирта. Для полярнографирования использовались растворы $8 \cdot 10^{-4}$ н. $Cu^{2+} + 0,1$ н. KCl и $7,6 \cdot 10^{-4}$ н. $Cd^{2+} + 0,1$ н. KCl . Наряду с ($i-t$)-кривыми были сняты полярнограммы Cu^{2+} и Cd^{2+} (рис. 2). По форме полярнографических волн можно было предположить, что ход кривых ($i-t$) при разных потенциалах, в зависимости от положений иона на электрокапиллярной кривой, будет различным.

В растворе $8,10^{-4}$ н. $Cu^{2+} + 0,1$ н. KCl при потенциале $-0,3$ в, $-0,4$ в, $-0,8$ в были получены ($i-t$)-кривые, приведенные на рис. 3. Как видно из рисунка, форма и характер кривых в значительной степени зависит от наложенного потенциала, что и следовало бы ожидать, исходя из общего вида полярнограмм Cu^{2+} (рис. 2). При потенциале $0,3$ в ($i-t$)-кривая имеет сложный и невоспроизводимый от опыта к опыту характер (рис. 3а). На ней наблюдается несколько спрямленных участков, резкие пики. Обработка этой кривой и теоретическое объяснение очень затруднительны.

При потенциале $-0,4$ в, соответствующем максимуму на полярнографической кривой, ($i-t$)-кривая принимает более простой вид (см. рис. 3б).

По мере дальнейшего повышения потенциала характер кривой упрощается и при потенциале $0,8$ в, соответствующем установившемуся диффузионному току меди, максимумы на кривой исчезают, и она принимает вид, приведенный на рис. 3в.

Более простая картина получена для Cd^{2+} , на полярнограмме которого не было обнаружено максимумов. Как видно из кривых а, б, в (рис. 4), снятых при разных потенциалах $-0,6$ в, $-0,9$ в, $-1,2$ в, характер ($i-t$)-кривой остается почти неизменным, увеличивается только ее высота.

Нами была поставлена задача выяснить возможность использования ($i-t$)-кривых для аналитического определения поверхностно-активных веществ. Исследование проводилось в направлении влияния их на установившийся диффузионный ток и на токи в области максимума на полярнографических волнах.

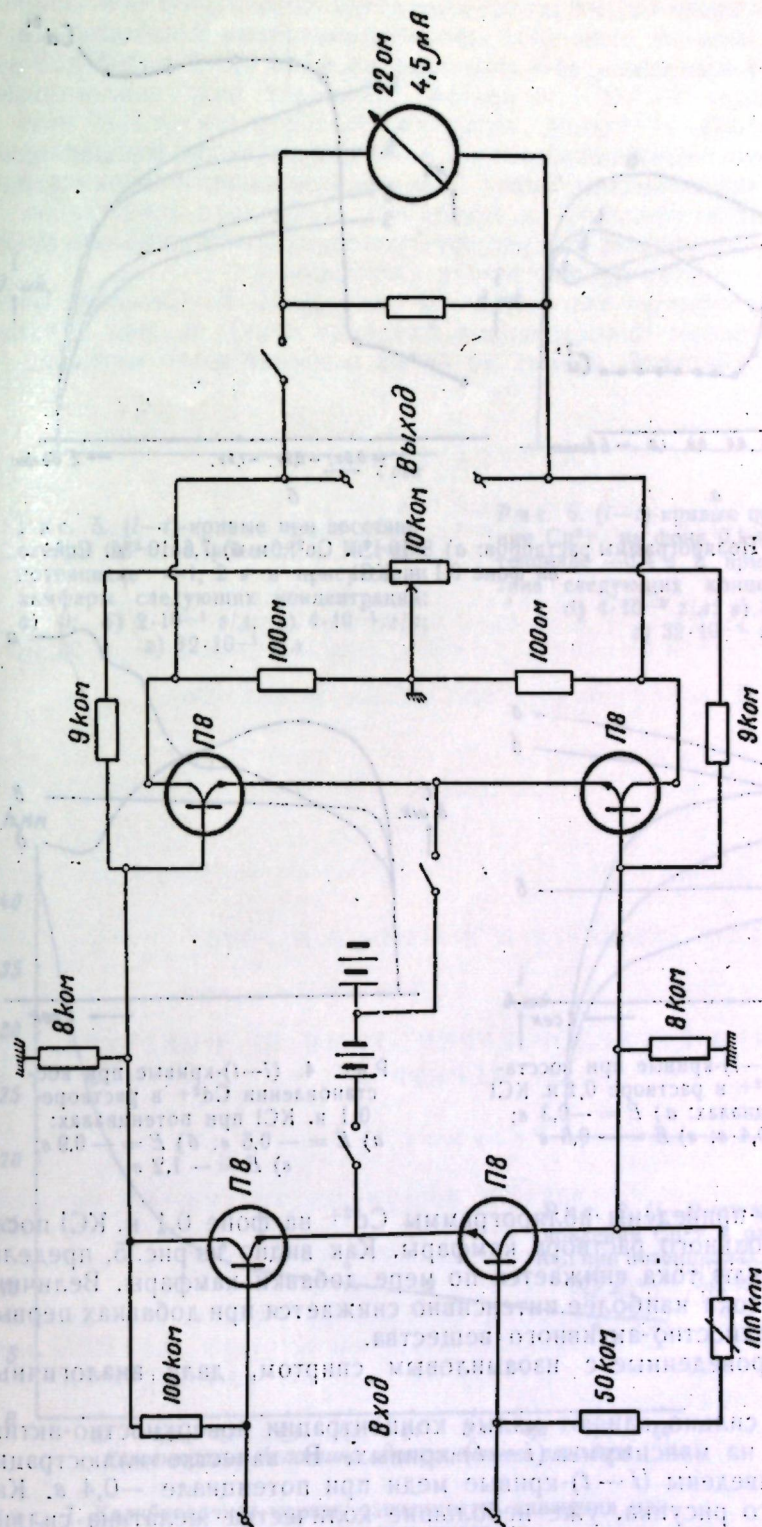


Рис. 1. Схема усилителя постоянного тока на полупроводниках

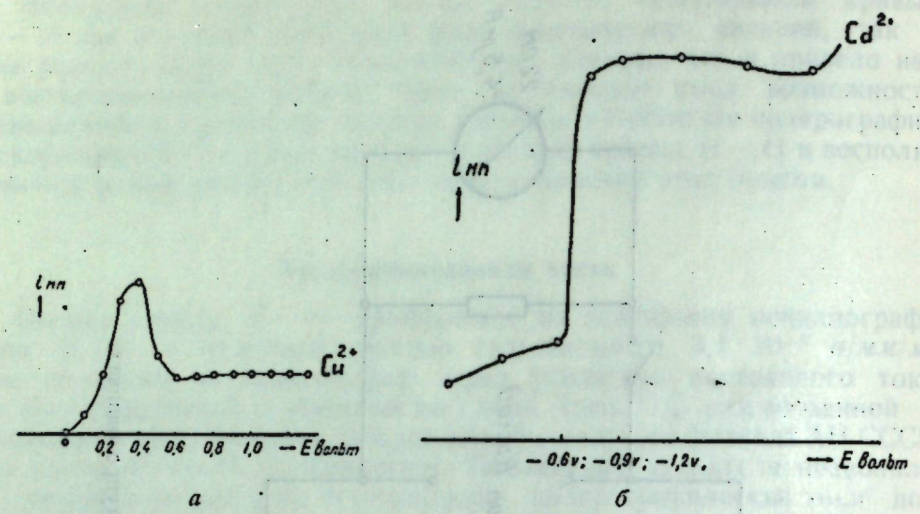


Рис. 2. Полярограммы растворов: а) $8 \cdot 10^{-4}$ н. Cu^{2+} и б) $7,6 \cdot 10^{-4}$ н. Cd^{2+} на фоне 0,1 н. KCl

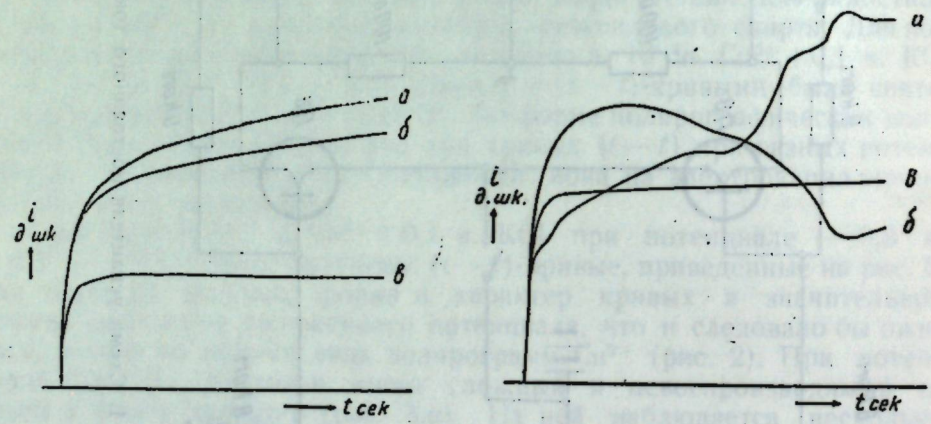


Рис. 3. $(i-t)$ -кривые при восстановлении Cu^{2+} в растворе 0,1 н. KCl при потенциалах: а) $E = -0,3$ в; б) $E = 0,4$ в; в) $E = -0,8$ в

Рис. 4. $(i-t)$ -кривые при восстановлении Cd^{2+} в растворе 0,1 н. KCl при потенциалах: а) $E = -0,6$ в; б) $E = -0,9$ в; в) $E = -1,2$ в

На рис. 5 приведены полярограммы Cd^{2+} на фоне 0,1 н. KCl после добавки этанольного раствора камфары. Как видно из рис. 5, предельная высота силы тока снижается по мере добавки камфары. Величина предельного тока наиболее интенсивно снижается при добавках первых порций поверхностно-активного вещества.

Опыты, проведенные с изоамиловым спиртом, дали аналогичные результаты.

Особенно сильно влияют малые концентрации поверхностно-активных веществ на максимумы $(i-t)$ -кривых. В качестве иллюстрации на рис. 6 приведены $(i-t)$ -кривые меди при потенциале $-0,4$ в. Как видно из этого рисунка, уже небольшие количества желатина сильно снижают максимум на $(i-t)$ -кривой.

На рис. 7 приведена калибровочная кривая зависимости снижения максимума на $(i-t)$ -кривой от концентрации желатина.

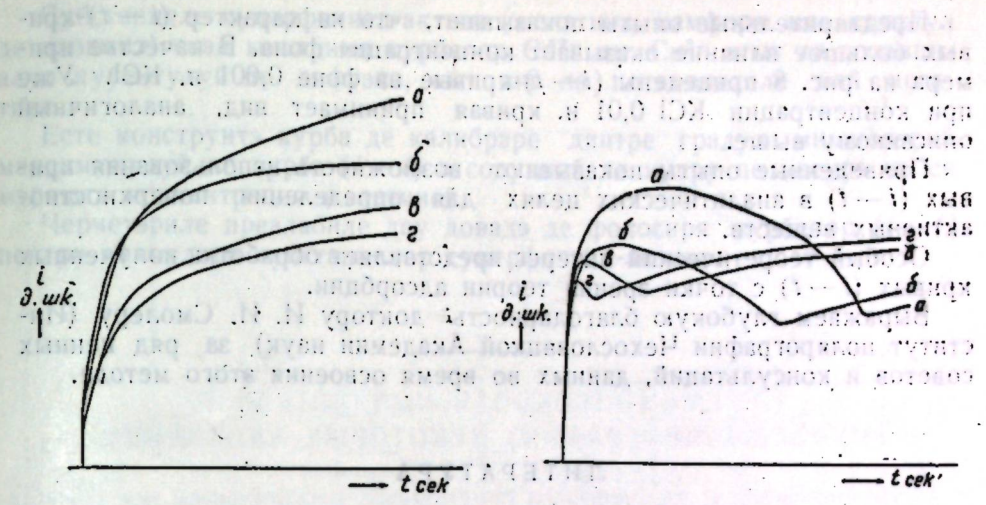


Рис. 5. $(i-t)$ -кривые при восстановлении Cd^{2+} на фоне 0,1 н. KCl при потенциале $-1, 2$ в в присутствии камфары следующих концентраций: а) 0; б) $2 \cdot 10^{-1}$ г/л; в) $4 \cdot 10^{-1}$ г/л; г) $12 \cdot 10^{-1}$ г/л

Рис. 6. $(i-t)$ -кривые при восстановлении Cu^{2+} на фоне 0,1 н. KCl при потенциале $-0,4$ в в присутствии желатина следующих концентраций: а) 0; б) $4 \cdot 10^{-2}$ г/л; в) $8 \cdot 10^{-2}$ г/л; г) $32 \cdot 10^{-2}$ г/л

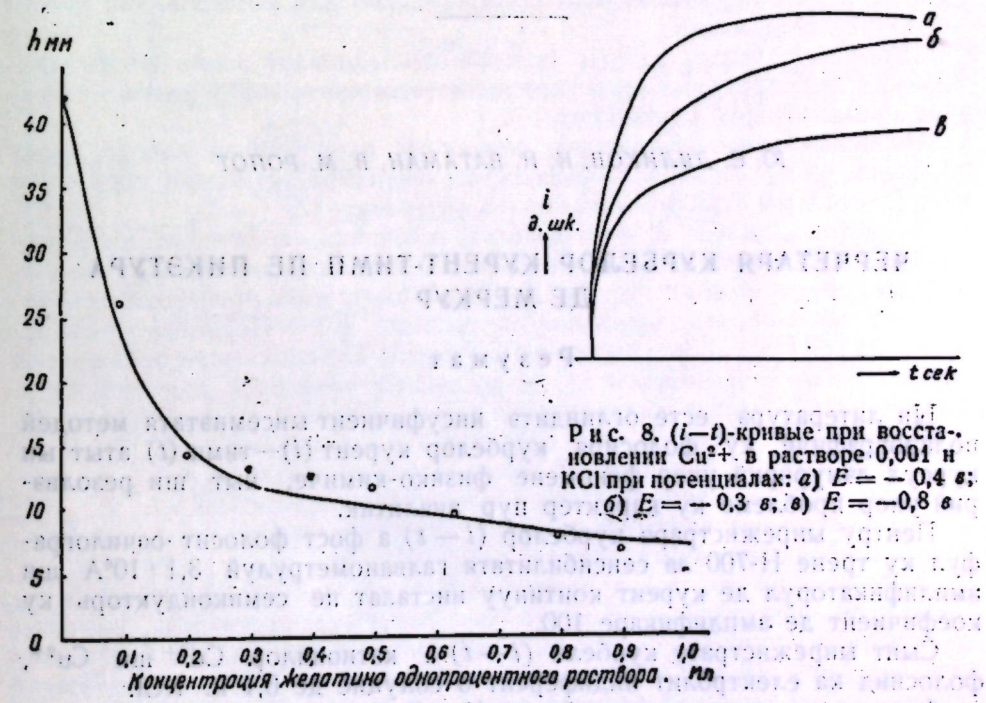


Рис. 7. Калибровочная кривая зависимости снижения максимума от концентрации желатина

Рис. 8. $(i-t)$ -кривые при восстановлении Cu^{2+} в растворе 0,001 н. KCl при потенциалах: а) $E = -0,4$ в; б) $E = -0,3$ в; в) $E = -0,8$ в

Предварительные опыты показывают, что на характер $(i-t)$ -кривых большое влияние оказывает концентрация фона. В качестве примера на рис. 8 приведены $(i-t)$ -кривые на фоне 0,001 н. KCl. Уже при концентрации KCl 0,01 н. кривая принимает вид, аналогичный описанному выше.

Приведенные опыты показывают возможность использования кривых $(i-t)$ в аналитических целях для определения поверхностно-активных веществ.

Особый теоретический интерес представляет обработка полученных кривых $(i-t)$ с точки зрения теории адсорбции.

Выражаем глубокую благодарность доктору И. И. Смолеру (Институт полярной географии Чехословацкой Академии наук) за ряд ценных советов и консультаций, данных во время освоения этого метода.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Nemes, I. Smoler. Chem. Listy svazek, 1958 (1957).
2. J. Kůta, I. Smoler. Collection Czechoslov. Chem. Commun., 24, 2208 (1959).
3. А. Н. Фрумкин, О. А. Петрий, Н. В. Николаева-Федорович, ДАН, 136, 1151 (1961).
4. А. Н. Фрумкин, Г. М. Флоранович, ДАН, 30, 907 (1951).
5. R. V. Schmid, C. N. Reilly, J. Am. Chem. Soc., 80, 2087 (1958).
6. J. Kůta, J. Weber, J. Koutecky, Collection Czechoslov. Chem. Commun., 25, 2376 (1960).
7. P. Delahay, I. Trachtenberg, J. Am. Chem. Soc., 80, 2094 (1958).

Ю. С. ЛЯЛИКОВ, Н. И. ВАТАМАН, В. М. РОПОТ

ЧЕРЧЕТАРЯ КУРБЕЛОР КУРЕНТ-ТИМП ПЕ ПИКЭТУРА ДЕ МЕРКУР

Резумат

Ын литературэ есте оглиндитэ инсуфичиент ынсемнэтатя методей поларографиче ку фолосиря курбелор курент (i) -тимп (t) атыт ын курсул лэмуририй унор феномене физико-химиче, кыт ши резолвэрий унор проблеме ку карактер пур аналитик.

Пентру ынрежистраря-курбелор $(i-t)$ а фост фолосит осцилографул ку трене Н-700 ла сенсibilitатя гальванометрулуй $3,1 \cdot 10^6$ А ши амплификаторул де курент континуу инсталат пе семикондукторь ку коефичиент де амплификаре 100.

Сынт ынрежистрате курбеле $(i-t)$ а катионилор Cd^{2+} ши Cu^{2+} , фолосинд ка электролит индиферент о солуцие де 0,1 н. KCl.

Форма ши карактерул курбелор $(i-t)$ катионилор Cd^{2+} ши Cu^{2+} депинде ынтр'о маре мэсурэ де потенциалул супрапус, натура ши концентрация электролитулуй индиферент.

Ын казул фолосирий уней солуций де $8 \cdot 10^{-4}$ н. де Cu^{2+} пе курба $(i-t)$ ла потенциалул де $-0,4$ в апаре ун максимум.

Субстанцеле суперфичиал-активе (желатина, камфора ши спиртуд де изоамил) скад ынэлцимя курбелор Cd^{2+} ши Cu^{2+} атыт ла потенциалул курентулуй де дифузии, кыт ши ла потенциалеле май негативе.

Есте конструитэ курба де калибраре динтре градул микшорэрий максимумулуй пе курба $(i-t)$ а солуцией де купру пе мэсурэ че се мэреште концентратия желатиней.

Черчетэриле преалабиле дау довадэ де фолосиря курбелор $(i-t)$ пентру калкуларя субстанцелор суперфичиал-активе.

В. И. БОДИУ, Ю. С. ЛЯЛИКОВ

ПЕРЕМЕННОТОКОВАЯ ПОЛЯРОГРАФИЯ (ПУЛЬСПОЛЯРОГРАФИЯ) НЕКОТОРЫХ АЛЬДЕГИДОВ

Полярграфия с наложенным переменным напряжением все больше привлекает внимание исследователей. Она дает возможность проводить качественный и количественный анализ растворов с большей чувствительностью и разрешающей способностью по сравнению с другими видами полярграфии. Метод интересен еще и тем, что на пульсполярграммах можно различать обратимые и необратимые, быстрые и медленные процессы. Участие в процессе поверхностно-активных веществ обнаруживается особыми «тенсаметрическими» волнами.

Рядом авторов [1] было дано обоснование основных принципов переменноточковой полярграфии органических соединений. Это дало возможность распространить пульсполярграфию для исследования вышеуказанных соединений.

Целью настоящей работы является исследование возможности применения пульсполярграфии для количественного определения некоторых ароматических альдегидов.

Экспериментальные данные, описанные в настоящей работе, были получены на простейшей пульсполярграфической установке, собранной по аналогичным схемам, описанным в литературе [2].

Установка состоит из полярметра, источника переменного напряжения синусоидальной формы, трехкаскадного усилителя звуковых частот, собранного на лампах Л₄, Л₅, Л₆, Л₇. Регистрация производилась визуально на зеркальном гальванометре типа М-21. Переменное напряжение заданной амплитуды поступало в цепь электролизера от делителя напряжения, соединенного с понижающей обмоткой трансформатора 220/6, 3 в. Анодное напряжение ламп усилителя стабилизировалось электронным стабилизатором, собранным на лампах Л₁, Л₂, Л₃. Цепи накала усилителя питались от аккумуляторной батареи в 6,3 в емкостью 100 а/час. Подробная схема установки приводится на рис. 1.

Предметом исследования служили: бензальдегид, салициловый альдегид, коричный альдегид, ванилин и фурфурол.

Несмотря на то, что в простейших пульсполярграфических установках не предусматривается отсечка конденсаторного тока, которая дает возможность определить вышеуказанные вещества при более низких концентрациях [3—7], преимущество данного метода ярко выражается уже в точности определения высот пиков. На рис. 2 представлена классическая полярграмма бензальдегида при концентрации $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ на фоне 1 н. раствора HCl в 30%-ной водноспиртовой смеси и пульсполярграммы того же раствора при одинаковых условиях и повышенной чувствительности.

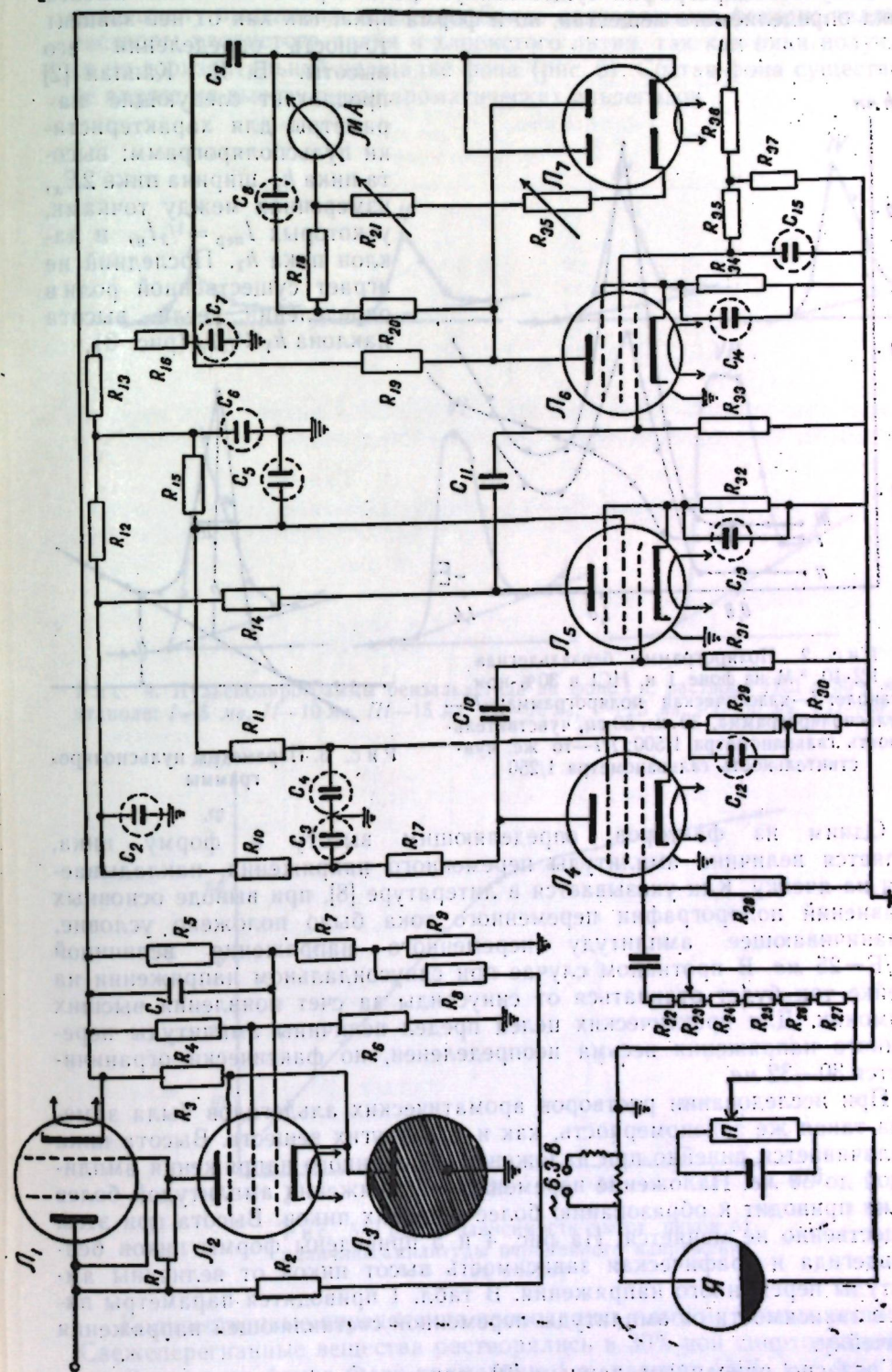


Рис. 1. Схема пульсполярграфической установки.

В пульсполярграфии существенную роль играет не только высота пика определяемого вещества, но и форма пика, так как от нее зависит точность определения его высоты. Б. Я. Каплан [2] предлагает следующие параметры для характеристики пульсполярграмм: высота пика h , ширина пика $2E_x$, измеренная между точками, у которых $I_{пер} = 1/2 I_n$, и наклон пика h_1 . Последний не играет существенной роли в определении, если высота наклона $h_1 < 1/3 I_n$ (рис. 3).

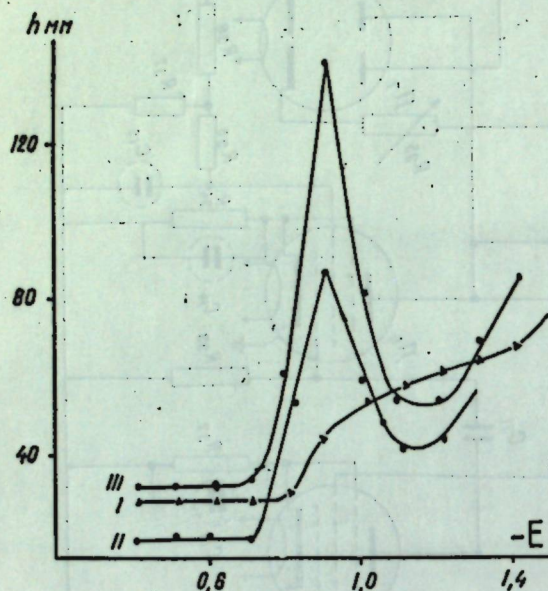


Рис. 2. Полярogramмы бензальдегида $1,2 \cdot 10^{-3}$ М на фоне 1 н. HCl в 30%-ном этаноле: I—классическая полярграмма; II—пульсполярграмма, 30 мв, 50 гц, чувствительность гальванометра 1/500; III—то же, чувствительность гальванометра 1/250

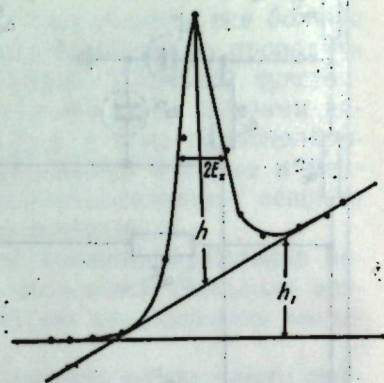


Рис. 3. Параметры пульсполярграммы

Одним из факторов, определяющим высоту и форму пика, является величина амплитуды переменного напряжения, накладываемая на ячейку. Как указывается в литературе [8], при выводе основных уравнений полярграфии переменного тока было положено условие, ограничивающее амплитуду переменного напряжения величиной $RT/F = 25$ мв. В противном случае при синусоидальном напряжении на ячейке ток будет отличаться от синусоиды за счет появления высших гармоник. Для практических целей предел величины амплитуды переменного напряжения весьма неопределен, но фактически ограничивается 30—32 мв.

При исследовании растворов ароматических альдегидов была замечена такая же закономерность, как и для других веществ. Высота пика увеличивается линейно при наложении переменного напряжения амплитудой до 30 мв. Наложение переменного напряжения амплитудой более 30 мв приводит к образованию более широких пиков. Высота при этом существенно не меняется. На рис. 4 и 5 приведены формы пиков бензальдегида и графическая зависимость высот пиков от величины амплитуды переменного напряжения. В табл. 1 приводятся параметры пиков в зависимости от амплитуды переменной составляющей напряжения на ячейку.

Согласно описанным данным [9], наилучшим фоном для определения ароматических альдегидов может служить 0,5—1,0 н. раствор HCl. При исследовании влияния фона в пульсполярграфии на форму пиков оказалось, что раствор HCl не совсем приемлем, так как пики полу-

чаются несимметричными. Нисходящая ветвь пиков получается близко к потенциалу выделения водорода. Более подходящими фонами являются растворы хлористого калия и хлористого лития, так как пики получаются на горизонтальной площадке фона (рис. 6). Состав фона существенно не влияет на высоту пиков ароматических альдегидов.

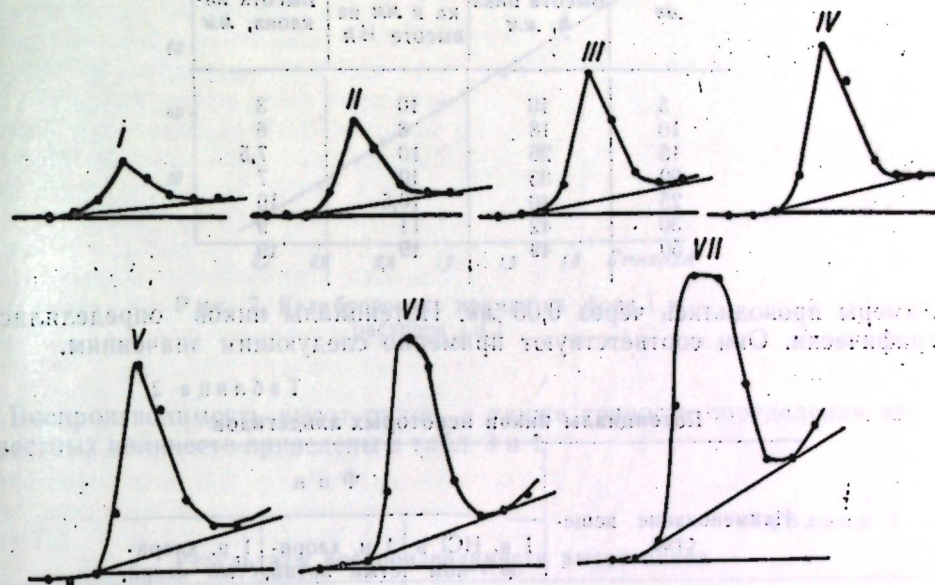


Рис. 4. Пульсполярogramмы бензальдегида на фоне 1 н. раствора HCl в 30%-ном этаноле: I—5 мв, II—10 мв, III—15 мв, IV—20 мв, V—25 мв, VI—30 мв, VII—50 мв

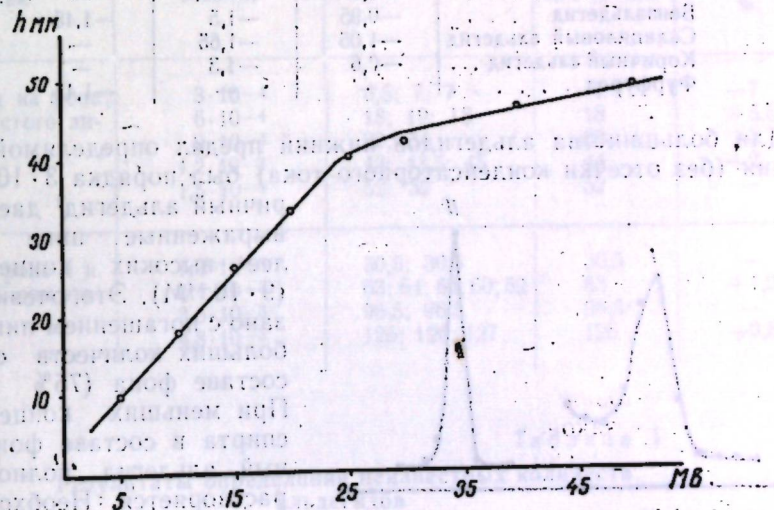


Рис. 5. График зависимости высот пиков от величины амплитуды переменного напряжения на ячейку

Количественные определения проводились нами на чистых веществах. Свежеперегнанное вещество растворялось в 30%-ной спиртоводной смеси. В качестве фонов были применены 1 н. раствор HCl, 1 н. KCl и 1 н. LiCl. Определения проводились на ртутном капельном катоде с периодом капания 1,0 сек. Анодом служило ртутное дно. Амплитуда наложенного переменного напряжения на ячейку была 30 мв, частота 50 гц.

Таблица 1

Параметры пиков бензальдегида в зависимости от амплитуды переменной составляющей напряжения

<i>mV</i>	Высота пика <i>h</i> , мм	Ширина пика в мм на высоте $\frac{1}{2}h$	Высота наклона, мм
5	10	10	3
10	18	8	6
15	26	10	7,5
20	33	10	7
25	40	10,5	10
30	42	11	9
50	49	19	19

Замеры проводились через 0,05 мВ. Потенциалы пиков определялись графически. Они соответствуют примерно следующим значениям.

Таблица 2

Потенциалы пиков некоторых альдегидов

Наименование вещества	Фон		
	1 н. HCl в 30%-ном этаноле, в	1 н. хлористый литий, в	1 н. хлористый калий, в
Ванилин	-1,0	—	—
Бензальдегид	-0,95	-1,5	-1,45
Салициловый альдегид	-1,05	-1,65	—
Коричный альдегид	-1,3	-1,3	—
Фурфурол	—	—	-1,45

Для большинства альдегидов нижний предел определяемой концентрации (без отсечки конденсаторного тока) был порядка $3 \cdot 10^{-4}$ М. Коричный альдегид¹ дает хорошо выраженные пики при более высоких концентрациях ($9 \cdot 10^{-4}$ М). Это, очевидно, связано с погашением пика за счет больших количеств спирта в составе фона (75% этанола). При меньших концентрациях спирта в составе фона коричный альдегид полностью не растворяется. Необходимо отметить, что из всех вышеуказанных альдегидов более четкие волны дает ванилин как в кислых, так и в нейтральных растворах. Калибровочная прямая бензальдегида на фоне 1 н. раствора хлористого лития приведена на рис. 7.

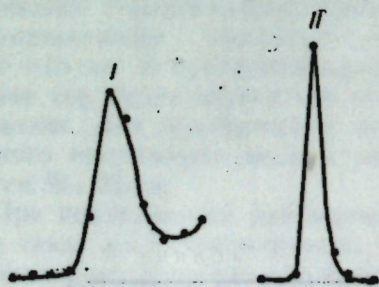


Рис. 6. Пульсполярограммы бензальдегида $1,5 \cdot 10^{-3}$ М, 30 мВ, 50 гц: I—на фоне 1 н. раствора HCl в 30%-ном этаноле; II—на фоне 1 н. раствора LiCl

мая бензальдегида на фоне 1 н. раствора хлористого лития приведена на рис. 7.

¹ Коричный альдегид определялся на фоне 1 н. раствора HCl в 75%-ном этаноле и 1 н. раствора LiCl в 75%-ном этаноле.

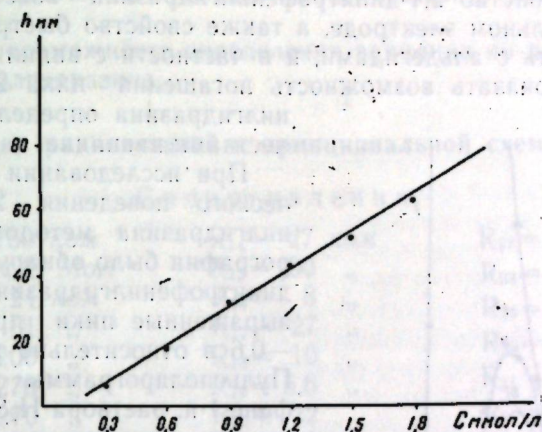


Рис. 7. Калибровочная прямая на фоне 1 н. раствора LiCl

Воспроизводимость высот пиков, а также точность определения неизвестных количеств приведены в табл. 3 и 4.

Таблица 3

Результаты воспроизводимости высот пиков

Наименование вещества	Концентрация, ммол/л	<i>h</i> , мм шкалы	<i>h</i> среднее, мм шкалы	Относительная ошибка, %
Бензальдегид на фоне 1 н. хлористого лития	$3 \cdot 10^{-4}$	6,5; 7; 7	7	-7
	$6 \cdot 10^{-4}$	18; 19; 18	18	+5,5
	$9 \cdot 10^{-4}$	32; 34	33	+3
	$1,2 \cdot 10^{-3}$	43; 43,5; 45	44	+2
	$1,5 \cdot 10^{-3}$	52; 52	52	—
Ванилин на фоне 1 н. HCl в 30%-ном этаноле	$1,2 \cdot 10^{-3}$	30,5; 30,5	30,5	—
	$2,4 \cdot 10^{-3}$	63; 64; 64; 60; 62	63	+1,2
	$3,6 \cdot 10^{-3}$	96,5; 96,5	96,5	—
	$4,8 \cdot 10^{-3}$	126; 126; 127	126	+0,8

Таблица 4

Результаты определения неизвестных количеств альдегидов

Наименование вещества	Взято, ммол/л	Найдено, ммол/л	Относительная ошибка, %
Ванилин	1,48	1,51	+1,5
	2,97	2,9	-0,4
Бензальдегид	1,58	1,60	+1,3
	1,80	1,82	+1,1

Используя свойство 2,4-динитрофенилгидразина восстанавливаться на ртутном капельном электроде, а также свойство быстро и количественно реагировать с альдегидами, и в частности с ванилином, мы сделали попытку доказать возможность погашения пика 2,4-динитрофенилгидразина определенными количествами ванилина.

При исследовании полярографического поведения 2,4-динитрофенилгидразина методом пульсполярграфии было обнаружено, что 2,4-динитрофенилгидразин дает хорошо выраженные пики при потенциале $-0,6$ в относительно ртутного дна. Пульсполярграммы снимались на фоне 1 н. раствора H_2SO_4 в 75%-ном этаноле. При больших концентрациях этанола высота пика снижается, но увеличивается предел линейной зависимости между высотой пика и концентрацией. Величина наложенного переменного напряжения на ячейку была 30 мв при частоте 50 гц. Раствор 2,4-динитрофенилгидразина готовился по методике, описанной Р. Шрайером и Р. Фьюсоном [10].

Для определения в колбу на 50 мл вносилось известное количество спиртового раствора ванилина с $T = 0,004$ г/мл, добавлялся раствор 2,4-динитрофенилгидразина 0,01 М в

количестве 20 мл. Смесь оставлялась на 30 мин, после чего доводилась до метки 1 н. раствором серной кислоты в 75%-ном этаноле, фильтровалась и полярографировалась. Пульсполярграммы 2,4-динитрофенилгидразина после осаждения ванилина в виде соответствующего гидразона представлены на рис. 8. Первые результаты были получены при сравнительно больших концентрациях ванилина и 2,4-динитрофенилгидразина. Представляет интерес поведение 2,4-динитрофенилгидразина при малых концентрациях ванилина.

ВЫВОДЫ

1. Собрана простейшая пульсполярграфическая установка для исследования поведения ароматических альдегидов.
2. Показана возможность применения пульсполярграфии для количественного определения альдегидов.
3. Исследовано влияние величины амплитуды переменной составляющей и фона на форму и высоту пиков.

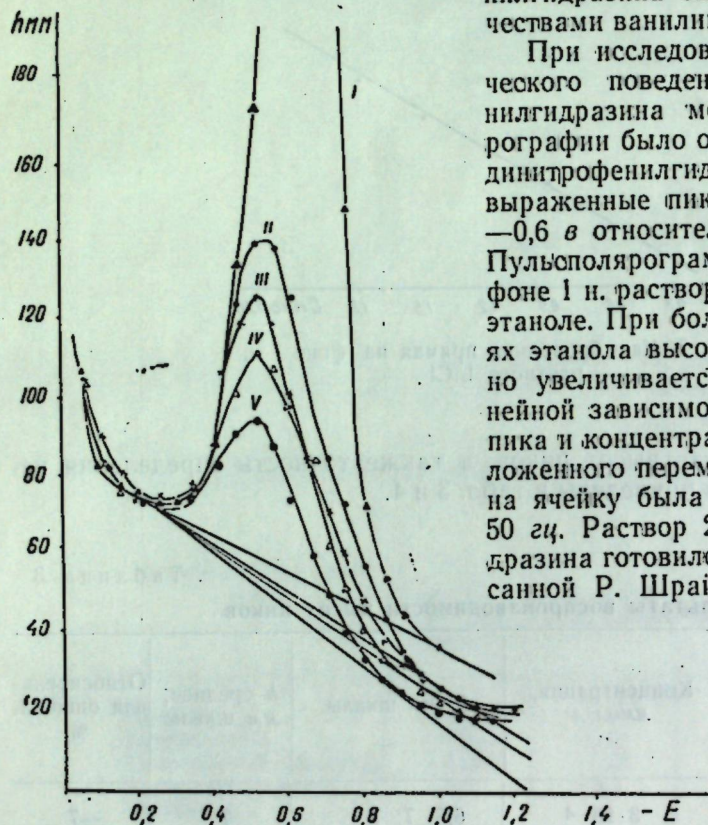


Рис. 8. Пульсполярграммы 2,4-динитрофенилгидразина на фоне 1 н. раствора H_2SO_4 в 75%-ном этаноле, 30 мв, 50 гц: I — $C = 0,004$ М; II — после добавления $1,1 \cdot 10^{-3}$ М ванилина; III — $1,7 \cdot 10^{-3}$ М ванилина; IV — $2,2 \cdot 10^{-3}$ М ванилина; V — $2,8 \cdot 10^{-3}$ М ванилина

4. Найдена прямая зависимость между концентрацией альдегида и высотой пика.

5. Показана возможность определения ванилина по понижению пика 2,4-динитрофенилгидразина.

Спецификация радиодеталей к принципиальной схеме усилителя

Сопротивления

$R_1 = 750$ ком	$R_{14} = 27$ ком	$R_{27} = 100$ ом
$R_2 = 1,2$ Мом	$R_{15} = 100$ "	$R_{28} = 5,1$ Мом
$R_3 = 24$ ком	$R_{16} = 8$ "	$R_{29} = 500$ ом
$R_4 = 51$ "	$R_{17} = 27$ "	$R_{30} = 33$ "
$R_5 = 200$ "	$R_{18} = 10$ "	$R_{31} = 110$ ком
$R_6 = 270$ "	$R_{19} = 5,6$ "	$R_{32} = 600$ ом
$R_7 = 270$ "	$R_{20} = 22$ "	$R_{33} = 510$ ком
$R_8 = 10$ "	$R_{21} = 5,6$ "	$R_{34} = 1,6$ "
$R_9 = 33$ "	$R_{22} = 47$ ом	$R_{35} = 47$ "
$R_{10} = 7,5$ "	$R_{23} = 47$ "	$R_{36} = 39$ "
$R_{11} = 20$ "	$R_{24} = 100$ "	$R_{37} = 68$ "
$R_{12} = 7,5$ "	$R_{25} = 100$ "	
$R_{13} = 7,5$ "	$R_{26} = 100$ "	

Конденсаторы

$C_1 = 1,0$ мкф	$C_6 = 10$ мкф	$C_{11} = 10$ мкф
$C_2 = 10$ "	$C_7 = 50$ "	$C_{12} = 10$ "
$C_3 = 10$ "	$C_8 = 0,5$ "	$C_{13} = 10$ "
$C_4 = 10$ "	$C_9 = 0,1$ "	$C_{14} = 10$ "
$C_5 = 10$ "	$C_{10} = 0,15$ "	$C_{15} = 0,05$ "

Электронные лампы

L_1 —6ПЗС, L_2 , L_4 , L_5 , L_6 —6Ж8, L_3 —СГ4С, L_7 —6Х6М

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Вреуер, Н. Н. Вауер, S. Nacobian, Austr. J. Chem. 7, 305 (1954).
2. Б. Я. Каплан, Заводская лаборатория, 7, 771 (1957).
3. Randall, Hamt, Anal. Chem., 3, 350 (1958).
4. С. Б. Цфасман, И. Е. Брыскии, Б. С. Брук, Заводская лаборатория, 11, 1409 (1958).
5. Ю. В. Горелкинский, И. Г. Гринман, Г. С. Козлов, Заводская лаборатория, 9, 1141 (1960).
6. С. Б. Цфасман, Заводская лаборатория, 7, 888 (1960).
7. G. S. Barker, D. R. Cosbaine, Square wave polarography, Part II, Notes of the use of the square wave polarograph. A.E.R.E., Harwell (1954).
8. С. Б. Цфасман, Электронные приборы, М., Металлургиздат (1960).
9. Т. А. Крюкова, С. И. Синякова, Т. В. Арефьева, Полярографический анализ, М., Госхимиздат (1959).
10. Р. Шрайнер, Р. Фьюсон, Систематический качественный анализ органических соединений, Изд-во иностр. лит. (1950)

В. И. БОДЮ, Ю. С. ЛЯЛИКОВ

ПУЛСПОЛАРОГРАФИЯ АЛДЕХИДЕЛОР

Резумат

С'а черчетат компортаря пулсполарографикэ а алдехиделор ароматиче. Ку ачест скоп а фост монтат ун пулсполарограф дупэ уна дин челе май симпле скеме посибиле, каре ну преведе ынлэтураря акциунний дэунэтоаре а курентулуй де конденсатор.

Черчетэриле ау евиденцият, кэ алдехиделе ароматиче пот фи детерминате кантитатив прин метода пулсполарографикэ ку о пречизие май маре декыт прин метода де поларографие класикэ.

Експериенцеле ау арэатат, кэ атыт композиция електролитулуй индиферент, кыт ши амплитуда тенсиуний алтернативе ау о инфлуенцэ колосал де маре асупра формей ши ынэлцимий пулсполарограмей.

А фост фолоситэ 2,4-дифенилхидразина пентру детерминаря индиректэ а ванилиней прин ачеяш методэ.

Л. А. АЛЪБОТА, В. В. СЕНКЕВИЧ, Ю. С. ЛЯЛИКОВ

ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ ПОЛЯРОГРАФ С НОВЫМ МЕТОДОМ СИНХРОНИЗАЦИИ

В описанных в литературе конструкциях осциллографических полярографов использованы два вида синхронизации снятия осциллографических полярограмм с периодом капания ртутного капельного электрода. К первому виду относят синхронизацию, осуществляемую путем встряхивания ртутной капли ударом молоточка. Этот вид синхронизации основан на принудительном способе срыва капли, который обладает тем недостатком, что во время удара молоточка возникает движение испытуемого раствора, находящегося в полярографической ячейке, что, в свою очередь, может исказить полярограмму, особенно при малых концентрациях определяемого вещества. Преимуществом этого вида синхронизации является его простота. Этот вид синхронизации используется в чешских поляроскопах [1], а также в некоторых отечественных конструкциях, как осциллографический полярограф ГЕОХИ [2], разностный осциллографический полярограф [3] и др.

Ко второму виду синхронизации следует отнести «высокочастотную» синхронизацию и синхронизацию, использующую резкое изменение производной тока полярографической ячейки в момент отрыва капли ртутного капельного электрода.

«Высокочастотная» синхронизация основана на получении импульса за счет резкого изменения частоты колебаний в высокочастотном контуре самовозбуждающегося генератора, подключенного к ячейке, в момент отрыва капли. Этот вид синхронизации был впервые использован Баркером и Дженинсом [4] и позже Цфаоманом [5] и др. Указанный вид синхронизации является наиболее приемлемым, но обладает существенным недостатком — сравнительно большой сложностью схемы.

В осциллографических полярографах Сноудена и Пейджа [6], Девиса [7], Габовича [8] и др. для синхронизации используется резкое изменение производной тока полярографической ячейки в момент отрыва капли. При этом иногда спадающая ветвь осциллографической полярограммы также имеет большое значение производной тока с тем же знаком, который получается в момент отрыва капли, что приводит к появлению ложных импульсов, нарушающих синхронизацию.

Нами был разработан новый метод синхронизации [9]. В основу его положено явление резкого уменьшения поверхностного натяжения ртути ртутного капельного электрода при наложении отрицательного импульса величиной 5—8 в, приводящего к срыву капли. Длительность импульса составляет несколько миллисекунд.

Разработанный нами осциллографический полярограф (рис. 1 и 2) работает следующим образом.

На лампах L_{2a} и L_{26} собран «ждущий» мультивибратор, в устойчивом положении которого лампа L_{2a} открыта и L_{26} закрыта. При этом

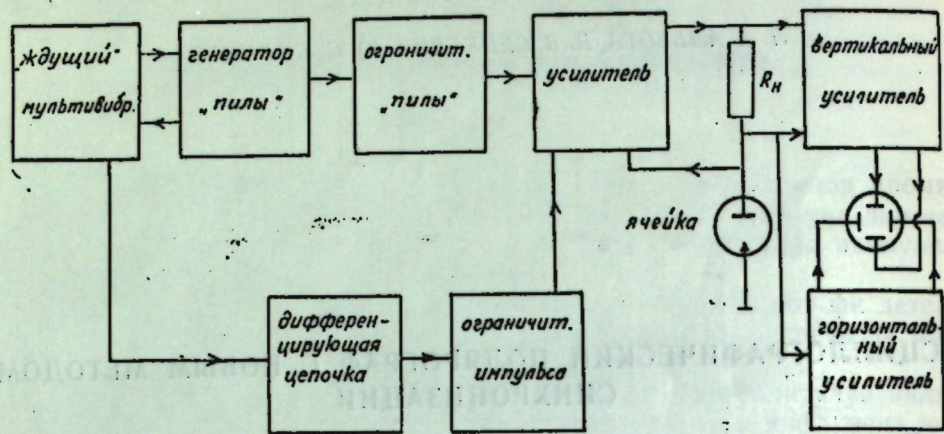


Рис. 1. Блок-схема осциллографического полярографа

к экранной сетке L_3 приложено напряжение, при котором через линейризирующий пентод L_3 течет ток постоянной величины, заряжающий конденсаторы генератора «пилы» C_4 — C_7 . Переключатель Π_1 служит для изменения скорости нарастания напряжения. В момент достижения заданного напряжения на конденсаторах тиратрон L_4 зажигается, что приводит к разряду конденсаторов C_4 — C_7 . Импульс разряда подается на сетку L_{2a} «ждущего» мультивибратора и перебрасывает его в неустойчивое состояние, при этом, в результате резкого уменьшения напряжения на аноде L_{2b} , падает напряжение на экранной сетке L_3 , которая практически закрывается. Время нахождения мультивибратора в неустойчивом положении регулируется переменным сопротивлением R_4 в цепи сетки L_{2a} . Через определенный промежуток времени мультивибратор перебрасывается в устойчивое состояние и цикл повторяется.

Полученное пилообразное напряжение ограничивается снизу диодом L_{5a} . Амплитуда пилообразного напряжения, подаваемого на выходной усилитель L_6 — L_7 , регулируется в широких пределах потенциометром R_{29} . Потенциометр R_{21} служит для изменения начального потенциала, подаваемого на ячейку.

Выходной усилитель с катодным повторителем работает на двух лампах 6Н2П. На лампе L_6 собран двухкаскадный усилитель с катодной связью, а на лампе L_7 (два триода включены параллельно) собран выходной катодный повторитель. Для компенсации падения напряжения на измерительном сопротивлении используется 100%-ная обратная связь, которая осуществляется подачей напряжения с ячейки на сетку лампы L_{6b} . Параметры схемы подобраны так, что при нулевом потенциале сетки L_{6a} потенциал катода L_7 по отношению к массе равен нулю, следовательно, и потенциал сетки L_{6b} тоже равен нулю.

Для срыва капли в момент окончания «пилы» используется дифференцированный и ограниченный импульс, полученный в момент закрытия L_{2a} , соответствующий заднему фронту прямоугольного импульса. Диод L_{5b} работает в схеме ограничителя снизу. Величина импульса синхронизации регулируется потенциометром R_{26} . Этот импульс подается через конденсатор C_{13} на сетку выходного катодного повторителя.

График изменения напряжения на ячейке дан на рис. 3.

Изменение чувствительности осуществляется переключателем Π_2 (рис. 2), подключающим различные нагрузочные сопротивления к ячейке. В положении I переключателя Π_3 производится снятие полярограмм

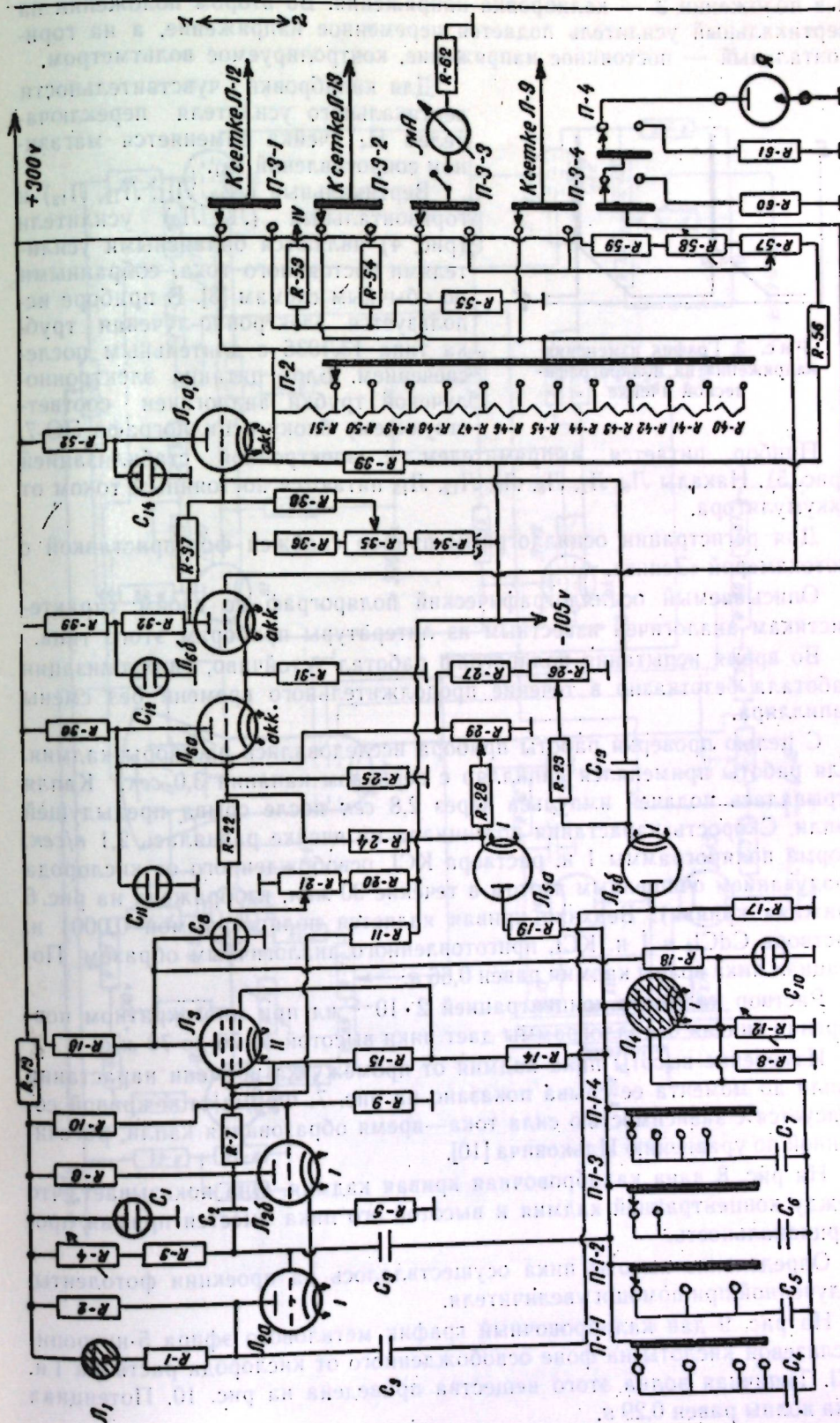


Рис. 2. Схема блока генератора, выходного усилителя, системы синхронизации и коммутирующего устройства

и в положении 2 — калибровка напряжения. Во втором положении на вертикальный усилитель подается переменное напряжение, а на горизонтальный — постоянное напряжение, контролируемое вольтметром.

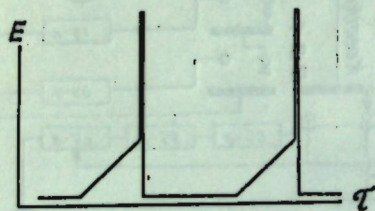


Рис. 3. График изменения напряжения на полярографической ячейке

Для калибровки чувствительности вертикального усилителя переключателем Π_4 ячейка замыкается магазином сопротивлений R_{61} .

Вертикальный ($L_{10}, L_{11}, L_{12}, L_{13}$) и горизонтальный (L_8, L_9) усилители (рис. 4) являются балансными усилителями постоянного тока, собранными по обычным схемам [3]. В приборе используется электронно-лучевая трубка типа 13ЛЮ36 с длительным послесвечением. Блок питания электронно-лучевой трубки аналогичен соответствующему блоку осциллографа ЭО-7.

Прибор питается выпрямителем с электронной стабилизацией (рис. 5). Накалы $L_6, L_7, L_8, L_9, L_{12}, L_{13}$ питаются постоянным током от аккумулятора.

Для регистрации осциллограмм прибор снабжен фотоприставкой с фотокамерой «Зенит».

Описываемый осциллографический полярограф по своим характеристикам аналогичен известным из литературы приборам этого типа.

Во время испытания полярограф работал устойчиво, синхронизация работала безотказно в течение продолжительного времени без смены капилляра.

С целью проверки работы прибора исследовались растворы кадмия. Для работы применялся капилляр с периодом капания 3,0 сек. Капля отрывалась подачей импульса через 2,8 сек после срыва предыдущей капли. Скорость нарастания потенциала на ячейке равнялась 2,1 в/сек. Форма полярограммы 1 н. раствора KCl , освобожденного от кислорода продуванием очищенным азотом в течение 30 мин, изображена на рис. 6 (нижняя кривая). Верхняя кривая является полярограммой 0,0001 н. раствора $CdCl_2$ в 1 н. KCl , приготовленного аналогичным образом. Потенциал пика волны кадмия равен 0,66 в.

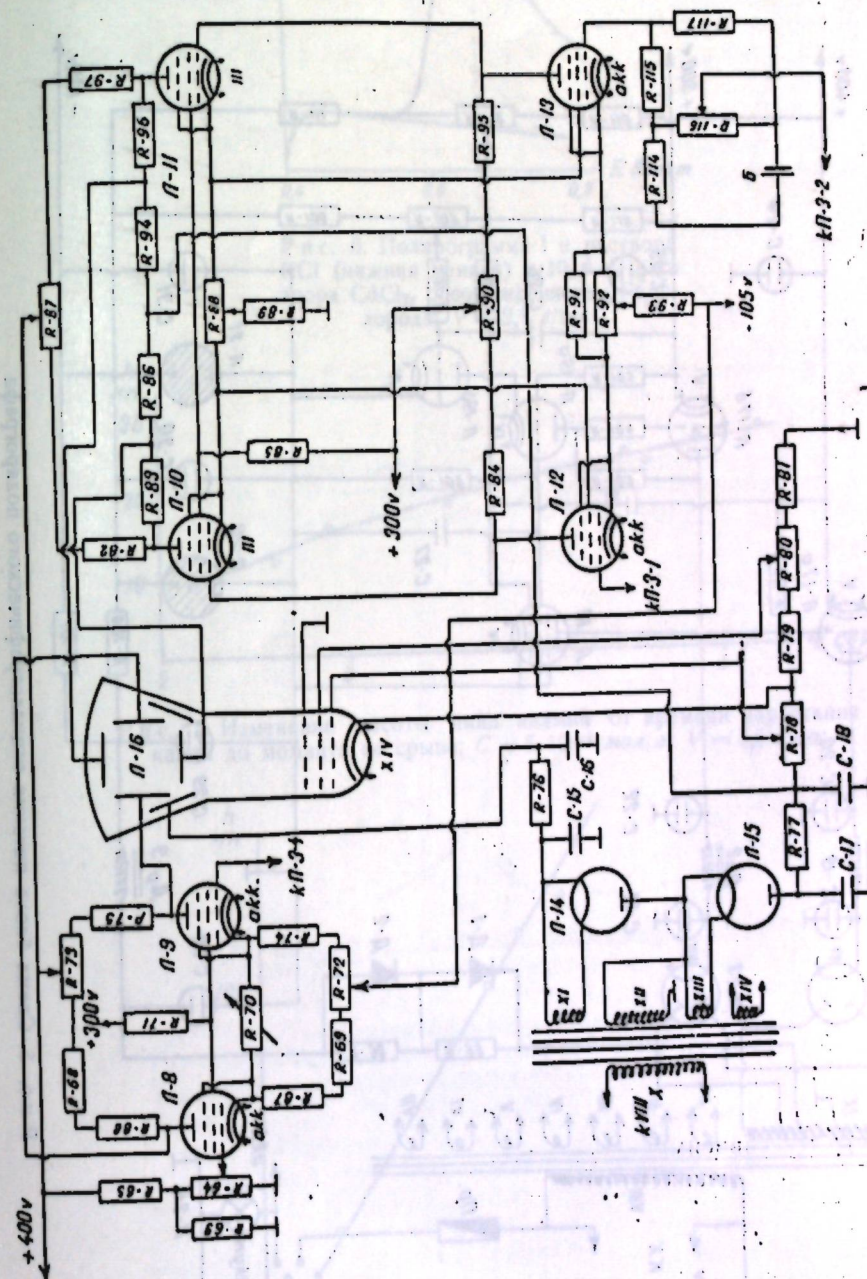
Раствор кадмия с концентрацией $2 \cdot 10^{-5}$ мл при многократном повторении снятия осциллограммы дает пики высотой от 76 до 79 мм.

Изменение высоты пика кадмия от промежутка времени нарастания капли до момента ее срыва показано на рис. 7. Форма этой кривой согласуется с зависимостью сила тока—время образования капли, рассчитанной по уравнению Ильковича [10].

На рис. 8 дана калибровочная кривая кадмия. Она показывает, что между концентрацией кадмия и высотой его пика имеется прямая пропорциональность.

Определение высоты пика осуществлялось на проекции фотоленты, полученной при помощи увеличителя.

На рис. 9 дан калибровочный график метилового эфира 5-нитропирозлиевой кислоты на фоне освобожденного от кислорода раствора 1 н. KCl . Типичная волна этого вещества приведена на рис. 10. Потенциал пика волны равен 0,29 в.



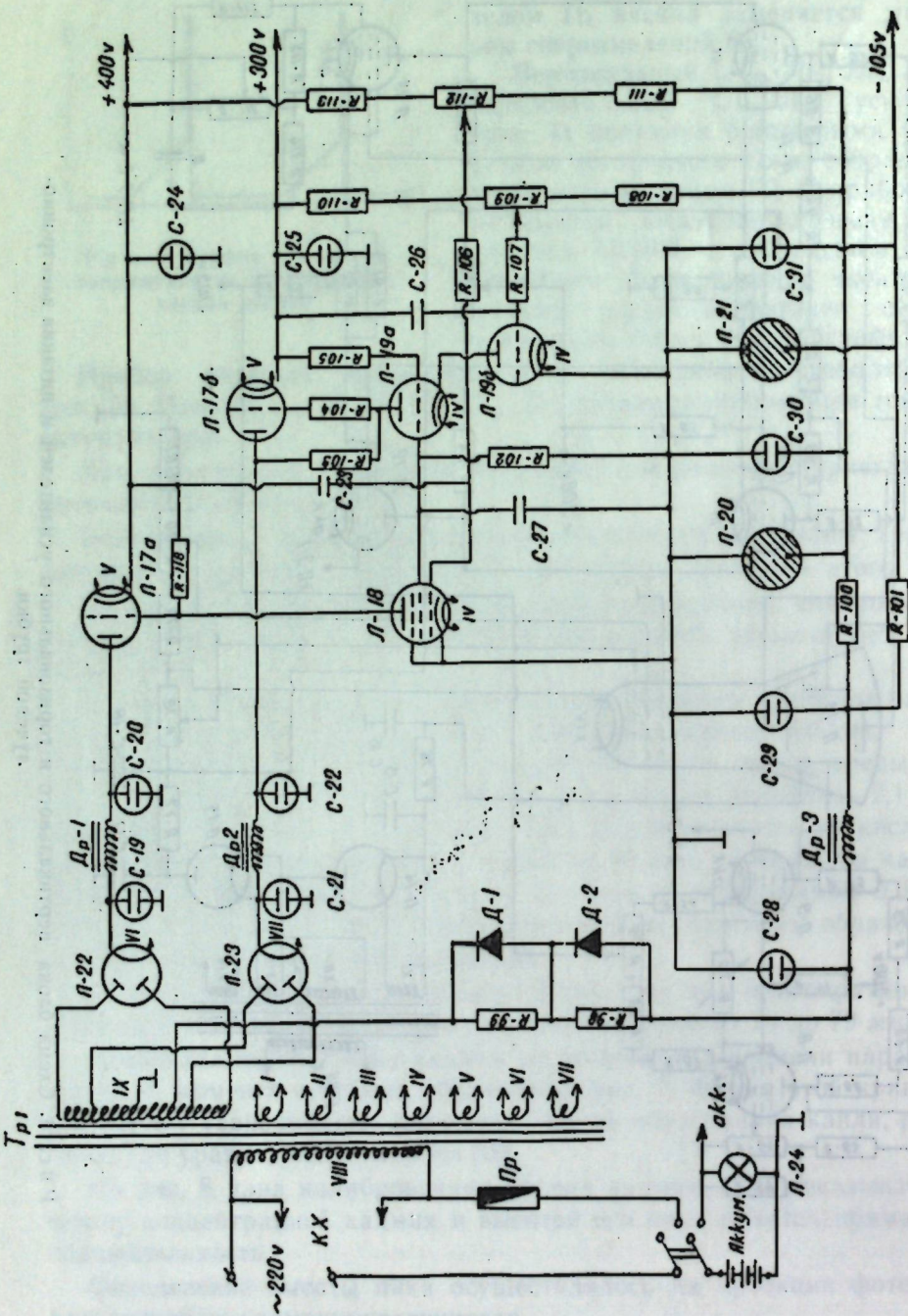
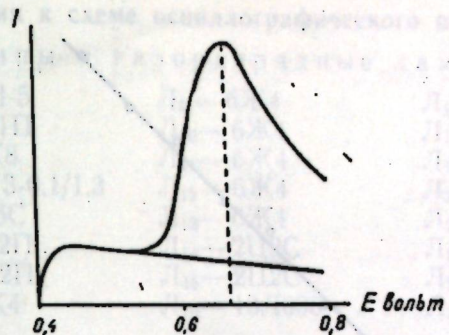
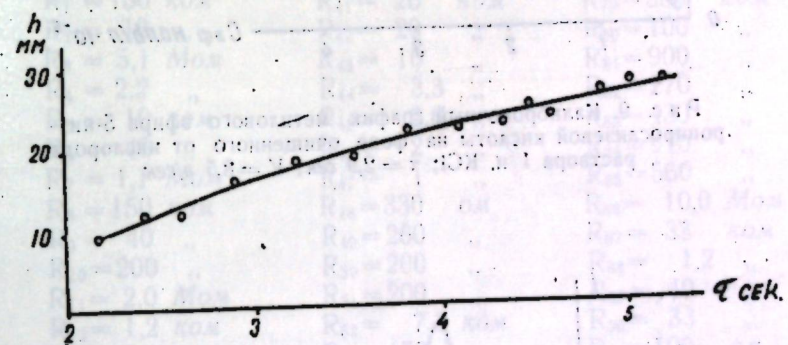
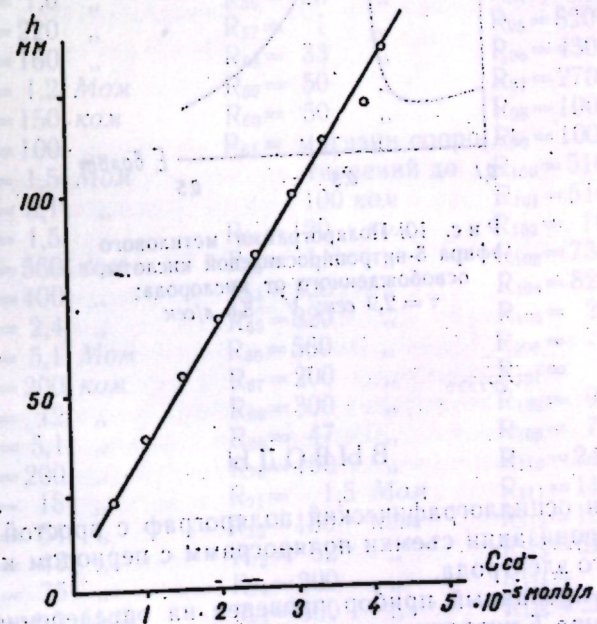


Рис. 5. Схема блока питания осциллографического полярнографа

Рис. 6. Полярнограмма 1 н. раствора КСl (нижняя кривая) и 10^{-4} н. раствора СdCl₂, освобожденного от кислорода; $V = 2,1$ в/секРис. 7. Изменение высоты пика кадмия от времени нарастания капли до момента ее срыва; $C = 5 \cdot 10^{-4}$ мол/л; $V = 8,5$ в/секРис. 8. Калибровочный график кадмия на фоне 1 н. раствора КСl; $\tau = 2,9$ сек; $V = 2,1$ в/сек

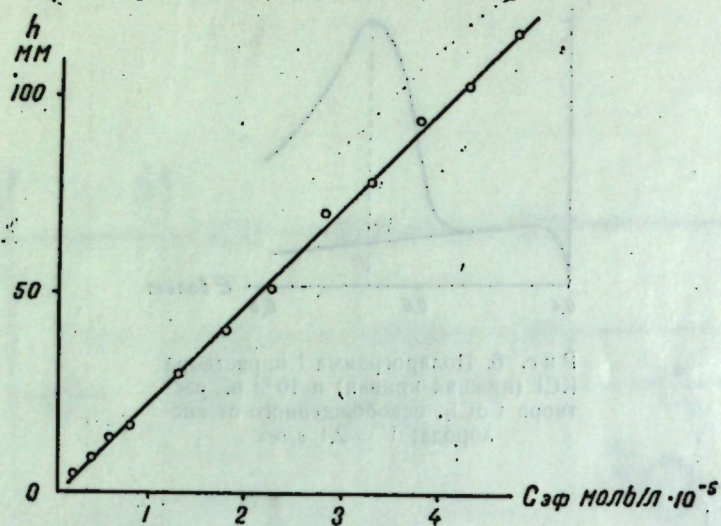


Рис. 9. Калибровочный график метилового эфира 5-нитропиррослизевой кислоты на фоне очищенного от кислорода раствора 1 н. КСI; $\tau = 2,9$ сек; $V = 8,5$ в/сек

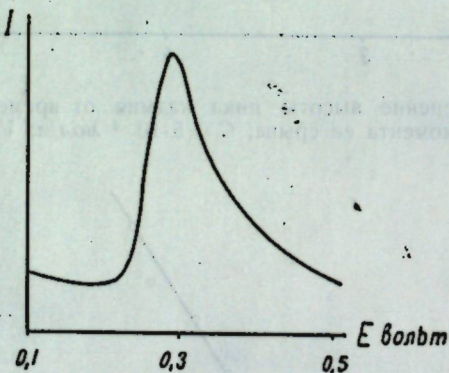


Рис. 10. Полярграмма метилового эфира 5-нитропиррослизевой кислоты, освобожденного от кислорода; $\tau = 2,9$ сек; $V = 8,5$ в/сек

ВЫВОДЫ

1. Построен осциллографический полярграф с простой и надежной системой синхронизации съемки полярграмм с периодом капания ртутного капельного электрода.
2. Сконструированный прибор проверен на определениях кадмия и метилового эфира 5-нитропиррослизевой кислоты. Получены хорошие результаты по точности и воспроизводимости осциллополярграфических данных.

Спецификация к схеме осциллографического полярграфа

Радиолампы и газоразрядные лампы и др.

Л ₁ — МН-5	Л ₉ — 6Ж4	Л ₁₇ — 6Н5С
Л ₂ — 6Н1П	Л ₁₀ — 6Ж4	Л ₁₈ — 6Ж8
Л ₃ — 6Ж8	Л ₁₁ — 6Ж4	Л ₁₉ — 6Н9С
Л ₄ — ТГ 3-0,1/1,3	Л ₁₂ — 6Ж4	Л ₂₀ — СГ-3С
Л ₅ — 6Х6С	Л ₁₃ — 6Ж4	Л ₂₁ — СГ-3С
Л ₆ — 6Н2П	Л ₁₄ — 2Ц2С	Л ₂₂ — 5Ц4С
Л ₇ — 6Н2П	Л ₁₅ — 2Ц2С	Л ₂₃ — 5Ц4С
Л ₈ — 6Ж4	Л ₁₆ — 13Л036	Л ₂₄ — 6,3 в 0,28А

Полупроводниковые приборы

Д₁ — Д7Ж

Д₂ — Д7Ж

Сопротивления

R ₁ = 150 КОМ	R ₄₁ = 26 КОМ	R ₇₉ = 330 КОМ
R ₂ = 13 "	R ₄₂ = 20 "	R ₈₀ = 100 "
R ₃ = 5,1 МОМ	R ₄₃ = 10 "	R ₈₁ = 900 "
R ₄ = 2,2 "	R ₄₄ = 3,3 "	R ₈₂ = 270 "
R ₅ = 10 КОМ	R ₄₅ = 2,6 "	R ₈₃ = 430 "
R ₆ = 40 "	R ₄₆ = 2 "	R ₈₄ = 910 "
R ₇ = 1,1 МОМ	R ₄₇ = 1 "	R ₈₅ = 560 "
R ₈ = 150 КОМ	R ₄₈ = 330 ОМ	R ₈₆ = 10,0 МОМ
R ₉ = 40 "	R ₄₉ = 260 "	R ₈₇ = 33 КОМ
R ₁₀ = 200 "	R ₅₀ = 200 "	R ₈₈ = 1,2 "
R ₁₁ = 2,0 МОМ	R ₅₁ = 200 "	R ₈₉ = 40 "
R ₁₂ = 1,2 КОМ	R ₅₂ = 7,5 КОМ	R ₉₀ = 33 "
R ₁₃ = 5,1 "	R ₅₃ = 150 "	R ₉₁ = 100 ОМ
R ₁₄ = 10 "	R ₅₄ = 150 "	R ₉₂ = 330 "
R ₁₅ = 7,5 "	R ₅₅ = 150 "	R ₉₃ = 150 КОМ
R ₁₆ = 1,0 "	R ₅₆ = 25 "	R ₉₄ = 10,0 МОМ
R ₁₇ = 220 "	R ₅₇ = 1 "	R ₉₅ = 820 КОМ
R ₁₈ = 160 "	R ₅₈ = 33 "	R ₉₆ = 430 "
R ₁₉ = 1,2 МОМ	R ₅₉ = 50 "	R ₉₇ = 270 "
R ₂₀ = 150 КОМ	R ₆₀ = 50 "	R ₉₈ = 100 "
R ₂₁ = 100 "	R ₆₁ = магазин сопро-	R ₉₉ = 100 "
R ₂₂ = 1,5 МОМ	тивлений до	R ₁₀₀ = 510 ОМ
R ₂₃ = 5,1 "	100 КОМ	R ₁₀₁ = 510 "
R ₂₄ = 1,5 "	R ₆₂ = 120 КОМ	R ₁₀₂ = 16 КОМ
R ₂₅ = 560 КОМ	R ₆₃ = 11 "	R ₁₀₃ = 730 "
R ₂₆ = 400 "	R ₆₄ = 100 "	R ₁₀₄ = 820 "
R ₂₇ = 2,4 "	R ₆₅ = 820 "	R ₁₀₅ = 20 "
R ₂₈ = 5,1 МОМ	R ₆₆ = 560 "	R ₁₀₆ = 1,2 МОМ
R ₂₉ = 200 КОМ	R ₆₇ = 200 "	R ₁₀₇ = 1,0 "
R ₃₀ = 12 "	R ₆₈ = 300 "	R ₁₀₈ = 91 "
R ₃₁ = 5,1 "	R ₆₉ = 47 "	R ₁₀₉ = 75 КОМ
R ₃₂ = 200 "	R ₇₀ = 100 "	R ₁₁₀ = 240 "
R ₃₃ = 18 "	R ₇₁ = 1,5 МОМ	R ₁₁₁ = 110 "
R ₃₄ = 51 "	R ₇₂ = 150 КОМ	R ₁₁₂ = 100 "
R ₃₅ = 47 "	R ₇₃ = 82 "	R ₁₁₃ = 620 "
R ₃₆ = 75 "	R ₇₄ = 200 "	R ₁₁₄ = 6,2 "
R ₃₇ = 1,0 МОМ	R ₇₅ = 560 "	R ₁₁₅ = 220 ОМ
R ₃₈ = 390 КОМ	R ₇₆ = 1 МОМ	R ₁₁₆ = 220 "
R ₃₉ = 30 "	R ₇₇ = 1 "	R ₁₁₇ = 680 "
R ₄₀ = 33 "	R ₇₈ = 100 КОМ	R ₁₁₈ = 500 КОМ

Конденсаторы

$C_1 = 40,0$ мкф	$C_{12} = 10,0$ мкф	$C_{22} = 20,0$ мкф
$C_2 = 2,0$ „	$C_{13} = 0,02$ „	$C_{23} = 0,1$ „
$C_3 = 0,01$ „	$C_{14} = 40,0$ „	$C_{24} = 80,0$ „
$C_4 = 0,25$ „	$C_{15} = 1,0$ „	$C_{25} = 80,0$ „
$C_5 = 0,25$ „	$C_{16} = 1,0$ „	$C_{26} = 0,15$ „
$C_6 = 1,0$ „	$C_{17} = 1,0$ „	$C_{27} = 0,20$ „
$C_7 = 1,0$ „	$C_{18} = 1,0$ „	$C_{28} = 10,0$ „
$C_8 = 40,0$ „	$C_{19} = 20,0$ „	$C_{29} = 10,0$ „
$C_9 = 0,2$ „	$C_{20} = 20,0$ „	$C_{30} = 20,0$ „
$C_{10} = 30,0$ „	$C_{21} = 20,0$ „	$C_{31} = 20,0$ „
$C_{11} = 10,0$ „		

Источники постоянного напряжения

Аккумулятор — аккумуляторная батарея 6 в; Б — сухой элемент 1,5 в; μ А — микроамперметр М-24 100—0—100 μ А; Я — полярографическая ячейка.

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Neuyrovsky, R. Kalvoda, Oszillographische Polarographie mit Wechselstrom, Akademie-Verlag, Berlin, 1960.
2. Я. П. Гохштейн, А. Ф. Волков, С. В. Кузьмин и В. А. Янчевский, Западская лаборатория, 8, 1008 (1959); 8, 988 (1957).
3. Н. М. Поздеев, Разностный метод осциллографической полярографии, Башкирский филиал АН СССР, Уфа (1959).
4. G. C. Barker, I. L. Jenkins, Analyst, 77, 685 (1952).
5. С. В. Цфасман, Электронные полярографы, Металлургия (1960).
6. F. C. Snowden, H. T. Page, Anal. chem., 22, 969 (1950).
7. H. M. Davis, Английский патент 15 139/51; 6 250/53.
8. А. А. Габович, Тр. Кишиневского с.-х. ин-та, IX, 143 (1951).
9. Л. А. Альбота, В. В. Сенкевич, Авторское свидетельство № 138764.
10. D. Ilkovič, Collection, Czechoslov. Chem. Commun., 8, 13 (1936).

Л. А. АЛБОТА, В. В. СЕНКЕВИЧ, Ю. С. ЛЯЛИКОВ

ПОЛАРОГРАФУЛ ОСЧИЛОГРАФИК КУ О НОУЭ СИСТЕМЭ ДЕ СИНКРОНИЗАРЕ

Резюме

А пост реализат конструктив ун поларограф осцилографик ку о системэ симплэ ши трайникэ де синкронизаре а ын регистрээрый поларограмелор ку периада де пикurare а электродулуй де меркур.

Карактеристика апаратулуй елаборат а пост датэ пе база поларограмелор унор солуций стандарт де кадмиу ши а етерулуй метилик а ачидулуй 5-нитрофуранкарбоник.

Резултателе: кэпэтате кореспунд ын мод сатисфэктор черинцелор поларографией осцилографиче.

Ю. С. ЛЯЛИКОВ, Л. С. КОПАНСКАЯ

АНАЛИЗ МИКРОПРОБ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ИНДИЯ — СУРЬМЫ — ТЕЛЛУРА

В настоящее время полупроводниковые материалы все больше привлекают внимание исследователей, как физиков, так и химиков-аналитиков. Среди актуальных проблем химического исследования полупроводниковых веществ особое внимание уделяется исследованию фазового содержания микро- и макрокомпонентов.

Несмотря на большую важность решения указанных вопросов, пока имеется еще мало работ, посвященных проблемам химического анализа тройных полупроводниковых систем на основе редких элементов [1, 2].

В данном сообщении излагаются результаты проведенных нами микроаналитических определений бинарных и тройных полупроводниковых сплавов, в состав которых, в различных пропорциях, входят индий, сурьма и теллур. Постановка такой работы вызвана необходимостью анализа пленочных образцов и проб из разных фаз полупроводниковых систем. Пленочные образцы и фазовые пробы представляют собой навески меньше 1 мг, поэтому анализ такого количества вещества возможен только микроаналитическими методами.

Работа выполнялась в содружестве с работниками лаборатории полупроводников, занимающимися исследованием указанных систем [3, 4].

* * *

Проведение микроанализа полупроводниковых сплавов требовало подготовки специальной посуды: мерных колб малых объемов, горизонтальной гидростатической микробюретки и др. Вся мерная посуда тщательно калибровалась.

Работа с горизонтальной гидростатической микробюреткой позволила свести ошибку натекания к минимуму.

Определение малых количеств вещества возможно титрованием очень разбавленными растворами. В этом случае 1 мл такого раствора соответствует тем меньшему количеству титруемого иона, чем сильнее разбавление. Однако при этом труднее уловить эквивалентную точку.

Нами были использованы растворы обычной концентрации, так как это способствует снижению ошибки титрования. Мы работали с растворами 0,1 н. тиосульфата натрия, 0,05 н. бромид-бромата и 0,01 м трилона Б.

Многие авторы указывают на необходимость определения так называемой кажущейся или наблюдаемой нормальности, то есть величины, фиксируемой при данных условиях. Это использовано и в наших исследованиях.

При работе с малыми объемами и малыми концентрациями наблюдаются отклонения от той нормальности, которая определена для полу-

микроколичеств. Это отклонение может происходить как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения этой величины. И. М. Коренман [5], в частности, указывает, что уменьшая объемы, взятые для анализа, необходимо увеличить относительные количества индикатора, чтобы окраска его была заметна. Но при увеличении концентрации индикатора изменяется его чувствительность и показатель титрования.

Концентрация индикатора, его чувствительность, показатель титрования неодинаковы для разных конечных объемов. Иное и относительное влияние ошибок измерения объема. Поэтому и нормальность раствора при титровании больших и малых объемов различна.

Так, если теоретический титр трилона Б по индию 0,00114, то определенный нами при работе с навесками порядка 30 мг он оказывается равным 0,00111, а для навесок около 1 мг — 0,00103. Титр бромид-бромата по сурьме, рассчитанный теоретически, составляет 0,00305, при навесках 30 мг он равен 0,00304. Титры рабочих растворов были определены по растворам солей индия и сурьмы, приготовленным из индия и сурьмы высокой степени чистоты.

Для анализа системы была использована методика, разработанная Н. Н. Сафронковой и Ю. С. Ляликовым [2], с той разницей, что работа производилась с малыми количествами реагентов.

Предлагаемая методика растворения сплавов сводится к следующему. Навеска сплава 30 мг сплавляется в микротигле со 150—300 мг бисульфата калия. Сплав выщелачивается 3 мл смеси кислот (25 мл H_2SO_4 , 45 мл HCl , 180 мл H_2O) при слабом нагревании. Раствор переносится в мерную колбочку на 10 мл. Тигель обмывается несколькими порциями этой же смеси кислот и ею же доводится раствор в колбочке до метки. Из раствора отбирают для анализа аликвотную часть. Каждый из определяемых компонентов определяется в отдельной порции раствора.

Титрование индия проводится в присутствии индикатора эриохрома черного Т, являющегося диоксиазокрасителем и образующего с индием комплексное соединение красного цвета. Однако эти соединения менее устойчивы, чем соединения индия с трилоном Б. Титр трилона Б установлен по точно взятой навеске металлического индия высокой степени чистоты.

Для определения индия к 1 мл раствора прибавляют столько же 10%-ной сегнетовой соли, 0,5 мл буфера ($NH_4Cl + NH_4OH$) с рН 8—10, сухого индикатора эриохрома черного Т, раствор нагревают до 70°. Титрование производится трилоном Б до получения синей окраски раствора.

Для определения сурьмы к 1 мл раствора приливают 1 мл HCl (1:1) и, нагрев раствор до 60°, титруют бромид-броматом в присутствии одной капли метил-рога; индикатор добавляют в конце титрования, так как выделяющийся в результате реакции бром обесцвечивает индикатор раньше эквивалентной точки.

Теллур определяют путем восстановления его йодистым калием в кислом растворе с последующим титрованием выделившегося йода раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала. К 1 мл раствора, содержащего теллур, прибавляют 1 мл HCl (1:1); избыток сухого йодистого калия и выделившийся йод оттитровывают тиосульфатом натрия, титр которого предварительно был установлен по чистому теллуру.

Результаты анализа полупроводниковых сплавов приведены в табл. 1. Данные микрохимического анализа хорошо согласуются с результатами макроопределений тех же систем.

Таблица 1

Результаты анализа полупроводниковых сплавов

Система	Теоретическое содержание, %			Найдено при макроанализе*, %			Найдено при микроанализе, % из навесок ~ 30 мг			Сумма, %
	In	Sb	Te	In	Sb	Te	In	Sb	Te	
In_2Te_3	37,48	—	62,52	37,0	—	62,8	41,9	—	60,8	102,8
$InSb$	48,52	51,48	—	47,9	52,0	—	49,8	53,2	—	103,1
Sb_2Te_3	—	38,88	61,12	—	39,1	60,8	—	38,6	62,3	100,9
$InTe$	47,42	—	52,58	—	—	—	48,7	—	51,0	99,7
$2InSb \cdot 3In_2Te_3$	39,54	10,49	49,97	—	—	—	38,0	11,9	49,4	99,3
$3InSb \cdot 2In_2Te_3$ с избытком $InSb$	—	—	—	42,7	27,7	30,1	39,7	28,4	32,5	100,6

* Данные макроанализа взяты из статьи Н. Н. Сафронковой и Ю. С. Ляликова, Заводская лаборатория, XXVII, 21 (1961).

Воспроизводимость результатов анализа в микроколичествах вполне удовлетворительна и лежит в пределах ошибки опыта. В качестве примера приведены данные параллельных анализов полупроводниковых систем в табл. 2.

Таблица 2

Результаты параллельных анализов некоторых полупроводниковых систем

Система	Найдено, %			Отклонения от среднего, %		
	In	Sb	Te	In	Sb	Te
Sb_2Te_3	—	38,6	62,3	—	-1,0	+0,9
	—	38,7	62,8	—	-0,8	+1,8
	—	39,2	61,4	—	+0,6	-0,5
	—	39,3	60,1	—	+0,8	-2,6
Среднее	—	39,0	61,7	—	0,8	1,2
$2InSb \cdot 3In_2Te_3$	37,9	11,9	49,4	-2,0	+2,6	+1,2
	39,0	11,4	48,7	+0,8	-1,7	-0,2
	39,3	11,4	48,3	+1,6	-1,7	-1,0
Среднее	38,7	11,6	48,8	1,5	2,0	0,8
In_2Te_3	60,8	—	42,0	+1,0	—	+2,5
	58,6	—	42,0	-2,6	—	+2,5
	61,2	—	39,1	+1,7	—	-4,6
Среднее	60,2	—	41,0	1,7	—	3,2

При титровании сурьмы, теллура и индия мы стремились свести ошибки определения к минимуму. Это осуществлялось, с одной стороны, за счет введения поправок на измерительную посуду, с другой — путем учета индикаторных ошибок [5].

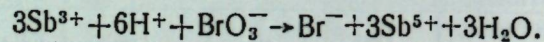
Если в макроанализе индикаторная ошибка не влияет существенно на результаты титрования, то в микроанализе с индикаторной ошибкой приходится считаться, так как объем рабочего раствора, израсходованного на взаимодействие с индикатором, то есть на создание условий изменения окраски индикатора (этот объем называется индикаторной ошибкой), является значительным по сравнению с общим количеством израсходованного раствора.

Так, при анализе сплава $2\text{InSb} \cdot 3\text{In}_2\text{Te}_3$ из навески 30 мг при определении сурьмы нами израсходовано 0,11 мл бромид-бромата, индикаторная ошибка равна 0,02 мл, то есть около 18%. При анализе сплава InSb из навески 0,56 мг при определении сурьмы расходуется 0,028 мл раствора бромид-бромата, из них 0,021 мл расходуется на холостое титрование, то есть 75% рабочего раствора составляет индикаторная ошибка. Поэтому микрохимическое определение с применением индикаторов, чтобы не вводить значительной поправки на индикатор, дает хорошие результаты при навесках проб не менее 30 мг.

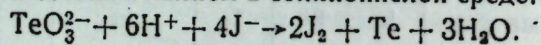
При работе с малыми навесками порядка 1 мг и меньшими для повышения точности анализа нам пришлось отказаться от применения индикаторов при определении сурьмы и теллура и использовать потенциометрическое установление конца реакции.

Потенциометрическое титрование проводилось на потенциометре ЛП-58; индикаторным электродом служила платиновая проволока, электродом сравнения каломельный полуэлемент.

Для определения сурьмы использована та же окислительно-восстановительная реакция трехвалентной сурьмы с бромид-броматом, что и в объемном анализе:



Для определения теллура использовано восстановление четырехвалентного теллура йодистым калием в солянокислой среде:



Ход анализа

$3 \cdot 10^{-3}$ г сурьмы переводим в растворимое состояние и переносим в мерную колбу на 10 мл. Отбираем 0,1 мл раствора в сосуд для титрования, приливаем 3 мл HCl (1:1) и разбавляем водой до 20 мл. Перемешивание раствора осуществляется с помощью магнитной мешалки. Потенциометрическое титрование сурьмы бромид-броматом дает резкий скачок потенциала 200—300 мВ в эквивалентной точке при прибавлении 0,001 мл раствора. Вместе с тем следует учитывать ошибку холостого титрования, которая связана с тем, что в кислой среде бромид реагирует с броматом. Отбирая последовательно 0,1 мл, 0,2 мл и т. д., находим титр бромид-бромата по сурьме, пользуясь значением которого, определяем затем содержание сурьмы в сплавах.

Меньший, несколько растянутый, но вполне достаточный для четкого установления эквивалентной точки, скачок титрования 60—65 мВ получается при йодометрическом определении теллура. На рис. 1 и 2 приведены кривые потенциометрических определений сурьмы и теллура.

Для определения отбираем 0,1 мл раствора четырехвалентного теллура, прибавляем 3 мл HCl (1:1), затем некоторый избыток сухого йодистого калия и доливаем водой до 20 мл. Титрование произво-

дится на холоду, потенциал замеряется каждую минуту. Так как йод из йодида может быть частично выделен в кислой среде и в отсутствие окислителя, то следует предварительно провести холостой анализ при той же кислотности.

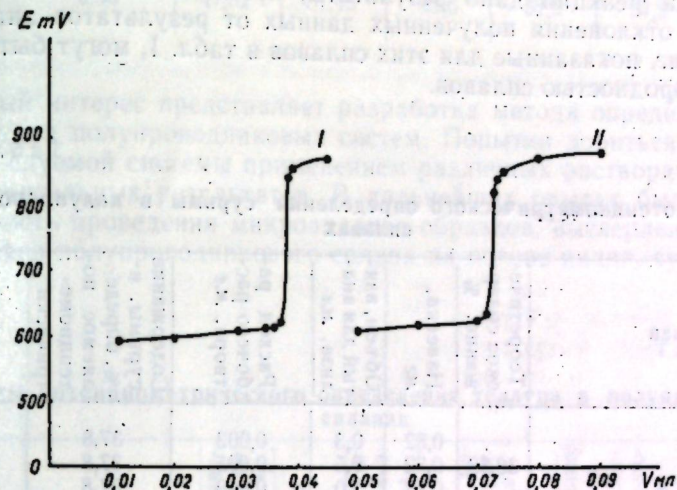


Рис. 1. Кривые титрования сурьмы с потенциометрической регистрацией конца титрования: на кривой I представлена зависимость потенциала от количества прилитого раствора бромид-бромата при определении сурьмы в сплаве InSb ; на кривой II показана та же зависимость, но при определении сурьмы из чистого раствора соли трехвалентной сурьмы

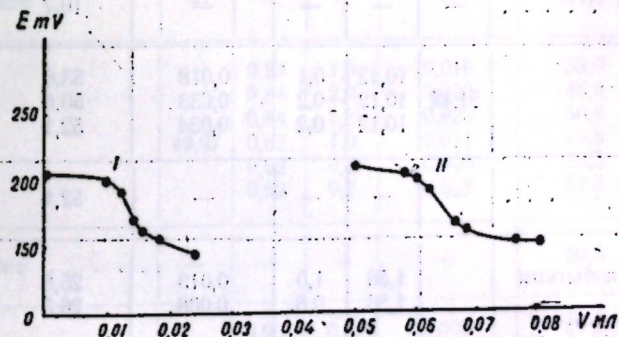


Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования теллура: на кривой I показана зависимость потенциала от количества прилитого раствора тиосульфата натрия при определении теллура в сплаве $2\text{InSb} \cdot 3\text{In}_2\text{Te}_3$; на кривой II показана та же зависимость, но при определении теллура из чистого раствора соли четырехвалентного теллура

Определив титр тиосульфата по теллуру, мы, пользуясь этим значением, находим содержание теллура в сплавах.

Несмотря на имеющиеся в литературе [6] указания на возможность трилонометрического потенциометрического определения катионов, не

проявляющих переменной валентности, предпринятые нами попытки применить этот метод для определения индия из микронавесок не увенчались успехом.

Определение сурьмы и теллура из навесок полупроводниковых сплавов около 1 мг и меньших с применением потенциометрического установления конца реакции дало результаты, приведенные в табл. 3 и 4. Небольшие отклонения полученных данных от результатов анализа из навесок 30 мг, показанные для этих сплавов в табл. 1, могут быть объяснены неоднородностью сплавов.

Таблица 3

Результаты потенциометрического определения сурьмы в полупроводниковых сплавах

Сплав	Теоретическое содержание, %		Объем, взятый для анализа, мл	Расход рабочего раствора, мл	Содержание сурьмы, в %, определяемое потенциометрически	Отклонения от среднего, %
	Навеска, мг	Теоретическое содержание, %				
Sb ₂ Te ₃	0,82	38,88	0,3	0,003	37,8	-2,5
	0,82	0,82	0,5	0,005	37,8	-2,5
	0,82	0,82	1,0	0,010	37,8	-2,5
	0,82	0,82	1,0	0,011	41,6	+7,3
Среднее	—	—	—	—	38,8	3,4
2InSb·3In ₂ Te ₃	0,84	10,49	1,0	0,003	11,1	+3,8
	0,84	0,84	2,0	0,006	11,1	+3,8
	0,84	0,84	1,5	0,004	10,0	-6,5
	—	—	—	—	—	—
Среднее	—	—	—	—	10,7	4,7
InSb	10,12	51,48	0,1	0,018	53,6	+2,9
	10,12	10,12	0,2	0,033	50,6	-2,8
	10,12	10,12	0,2	0,034	52,1	0
	—	—	—	—	—	—
Среднее	—	—	—	—	52,1	1,9
3InSb·2In ₂ Te ₃ с избытком InSb	1,56	—	1,0	0,013	25,8	-1,0
	1,56	—	0,6	0,008	26,5	+1,6
Среднее	—	—	—	—	26,1	1,3

Хорошие результаты дал анализ указанных компонентов из пленочного полупроводникового образца. Снятие полупроводникового слоя со стекла осуществлялось обработкой его расплавленным бисульфатом калия. При этом растворение образца происходит очень быстро. Вес полупроводникового слоя определялся по разности веса стекла до и после снятия слоя. В качестве примера приведены данные количественного содержания индия и сурьмы в полупроводниковой пленке.

Навеска, мг	Теоретическое содержание, %		Найдено, %		Сумма, %
	индий	сурьма	индий	сурьма	
0,56	47,52	51,48	45,6	52,3	97,9

Особый интерес представляет разработка метода определения фазового состава полупроводниковых систем. Попытки добиться разделения фаз исследуемой системы применением различных растворителей не дали положительных результатов. В дальнейших опытах была показана возможность проведения микроанализа образцов, высверленных из различных фаз полупроводникового сплава на основе индия, сурьмы и теллура.

Таблица 4

Результаты потенциометрического определения теллура в полупроводниковых сплавах

Сплав	Теоретическое содержание, %		Объем, взятый для анализа, мл	Расход рабочего раствора, мл	Содержание теллура в %, определяемое потенциометрически	Отклонения от среднего, %
	Навеска, мг	Теоретическое содержание, %				
Sb ₂ Te ₃	0,86	61,12	1,0	0,019	61,4	-0,8
	0,86	0,86	1,0	0,018	58,2	-5,9
	0,86	0,86	0,8	0,015	60,6	-2,1
	0,86	0,86	0,6	0,012	64,6	+4,4
	0,82	0,82	1,0	0,019	64,4	+4,1
Среднее	—	—	—	—	61,8	3,4
2InSb·3In ₂ Te ₃	0,84	49,97	1,0	0,016	53,0	+4,9
	0,84	0,84	2,0	0,029	48,0	-4,8
	0,84	0,84	1,5	0,023	50,8	+0,6
	0,62	0,62	1,0	0,011	49,3	-2,3
	0,62	0,62	0,8	0,009	50,5	0
	0,62	0,62	0,7	0,008	51,3	+1,6
Среднее	—	—	—	—	50,5	2,4
3InSb·2In ₂ Te ₃ с избытком InSb	0,96	—	0,8	0,008	29,0	-9,3
	0,96	—	0,9	0,010	32,2	+0,6
	0,96	—	1,0	0,012	34,8	+8,6
Среднее	—	—	—	—	32,0	6,1
In ₂ Te ₃	0,88	62,53	1,0	0,020	63,2	+1,8
	0,88	0,88	0,8	0,016	63,2	+1,8
	0,88	0,88	1,0	0,019	60,0	-3,3
Среднее	—	—	—	—	62,1	-2,3

Для высверливания образцов на базе микротвердометра ПМТ-3 был сконструирован оригинальный сверлильный станочек¹, приводимый в действие струей воздуха из вентилятора от пылесоса. Диаметр используемого сверла 0,10 мм. С помощью указанного прибора был взят и проанализирован ряд проб из разных достаточно крупных зон металлографических шлифов. Результаты приведены в табл. 5.

Таблица 5

Определение сурьмы и теллура в фазах, взятых с металлографических шлифов

Система	Характеристика фазы	Навеска, мг	Найдено, %	
			сурьма	теллур
Sb_2Te_3	Серая фаза на фоне желтого поля	0,23	52,4	51,4
In_4SbTe_3 (с-4)	Серая фаза, взятая из двух лунок	0,09	34,44	61,8
In_4SbTe_3 (с-7)	—	0,19	32,6	25,6

ВЫВОДЫ

1. Разработана методика микрохимического анализа индия, сурьмы и теллура в полупроводниковых образцах из навесок до 30 мг.
2. Разработана методика потенциометрического определения сурьмы и теллура в полупроводниковых сплавах из навесок 1 мг и меньше.
3. На основе разработанных методик проведены анализы пленочных образцов и микропроб из различных фаз полупроводниковых образцов.

В заключение авторы считают своим долгом выразить благодарность сотрудникам лаборатории полупроводников Института физики и математики АН МССР С. И. Радауцану и И. П. Молодяну за предоставление образцов и интерес к данной работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Калужная, А. С. Халонин. Заводская лаборатория, XXVII, 261 (1961).
2. Н. Н. Сафронкова, Ю. С. Ляликов. Заводская лаборатория, XXVII, 21 (1961).
3. Н. А. Горюнова, С. И. Радауцан, Г. А. Киоссе. Физика твердого тела, 1, 1858 (1959).
4. С. И. Радауцан, И. П. Молодяни. Известия Молдавского филиала АН СССР, 3 (69), 37 (1960).
5. И. М. Коренман. Количественный микрохимический анализ. Госхимиздат, 163 (1949).
6. Л. М. Буданова, О. П. Платонова. Заводская лаборатория, XXI, 1294 (1955).

¹ Сконструирован С. Д. Ременко и Н. Т. Савельевым.

Ю. С. ЛЯЛИКОВ, Л. С. КОПАНСКАЯ

АНАЛИЗА МИКРОПРОБЕЛОР А АЛИАЖЕЛОР СЕМИКОНДУКТОРЬ ПЕ БАЗА ИНДИУЛУИ — СТИБИУЛУИ — ТЕЛУРУЛУИ

Резумат

Алиажул семикондуктор (In—Sb—Te) есте трекут ын старе солубилэ прин топирия луй ку бисульфатул де калну ши о тратаре ултериорэ ку ун аместек де ачизь. Детерминаря стибиилуи ын пробеле де ординул 3—0,3 мг се реализязэ пе база реакцией ку бромат-бромурэ ынтр'ун медиу ачид. Сфыршитул реакцией (пунктул де екилибру) се детерминэ пе база резултателор кэпэтате ла титраря потенциометрике. Ын ачеляшь кантитэць телурул поате фи детерминат прин ачеш методэ ку ажуторул тиосульфатулуи де натриу.

Метода елаборатэ а дат путинэ сэ се факэ анализа фазелор, луате де пе моделеле семикондукторилор ши алиажелор де диферите композиций.

Ю. С. ЛЯЛИКОВ, В. А. ХОМЕНКО

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДУБИЛЬНЫХ И КРАСЯЩИХ ВЕЩЕСТВ В ВИНАХ

Дубильные и красящие вещества характеризуют окраску и вкусовые особенности вин, а также принимают участие в окислительных процессах, протекающих в них. Исходя из этого, количественный анализ дубильных и красящих веществ имеет большое значение при качественной оценке вин.

Существует целый ряд методов анализа дубильных и красящих веществ, но очень немногие из них применяются на практике. Большинство методов основано на связывании дубильных веществ. В качестве связующих соединений применяются соли металлов, кожаный порошок, уголь, формальдегид [1]. Дубильные вещества, выделенные таким способом, определяются в основном весовыми методами.

Известно, что дубильные и красящие вещества представляют собой сумму неоднородных веществ. Поэтому различные методы их анализа дают неодинаковые результаты. Наиболее применимым и признанным методом является перманганатометрический, основанный на окислении дубильных и красящих веществ вина перманганатом калия в присутствии индигокармина [2]. Но и этот общепринятый метод не удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к методам анализа в производственных лабораториях. Во-первых, определять можно лишь сумму дубильных и красящих веществ, во-вторых, каждое определение занимает много времени [3, 4].

В настоящей работе мы сделали попытку использовать для определения дубильных и красящих веществ изученный нами ранее метод потенциометрического титрования бромат-бромидом [5]. Рабочим раствором служила бромат-бромидная смесь: бромат 0,4 н. с 10-кратным избытком бромистого калия [5].

Потенциометрическое титрование вин из микробюретки бромат-бромидом проводилось в кислой среде при температуре около 40°.

Кривые титрования вин бромат-бромидом получаются четкие, скачок резкий, результаты сходимые. Так, на 2 мл вина Каберне расходуется 0,53—0,55 мл бромат-бромида, а на 5 мл Алиготе 0,13—0,14 мл бромат-бромида.

В случае титрования мутных вин опыты не воспроизводились, так как муть адсорбировала красящие вещества, и неравномерное попадание частиц мути в пробу обуславливало различные результаты опытов. Опыты с профильтрованными винами дали сходимые результаты.

Потенциометрические кривые титрования вин имеют два скачка потенциалов и два максимума на дифференциальной кривой. Это указы-

вает на присутствие двух различных процессов, которые, очевидно, происходят последовательно друг за другом (рис. 1).

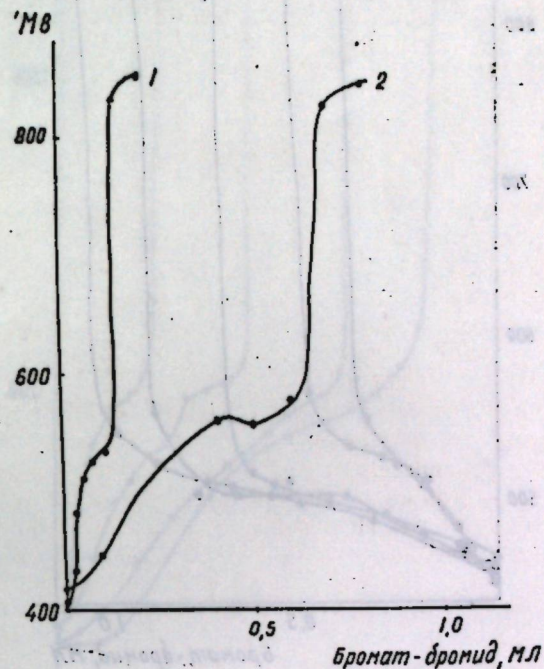


Рис. 1. Титрование вин бромат-бромидом: 1 — Портвейн белый, 2 — Десертное красное

Так, для 5 мл Каберне сухого скачки потенциалов находятся в точках, соответствующих следующим количествам бромат-бромида:

1-й скачок	2-й скачок
0,30 мл	0,85 мл
0,35 "	0,81 "
0,25 "	0,81 "
0,35 "	0,83 "

Для 5 мл Алиготе:

1-й скачок	2-й скачок
0,10 мл	0,15 мл
0,10 "	0,18 "

Для выяснения высказанного предположения о том, что получающиеся на потенциометрической кривой скачки титрования соответствуют красящим и дубильным веществам вина, были проведены опыты с добавкой галловой кислоты, входящей в состав дубильных веществ [1]. Опыты показали, что между содержанием галловой кислоты и расходом бромат-бромида существует прямолинейная зависимость (рис. 2). По данным потенциометрического титрования построен калибровочный график для красного вина и Фетяски в зависимости от количества добавляемой галловой кислоты (рис. 3).

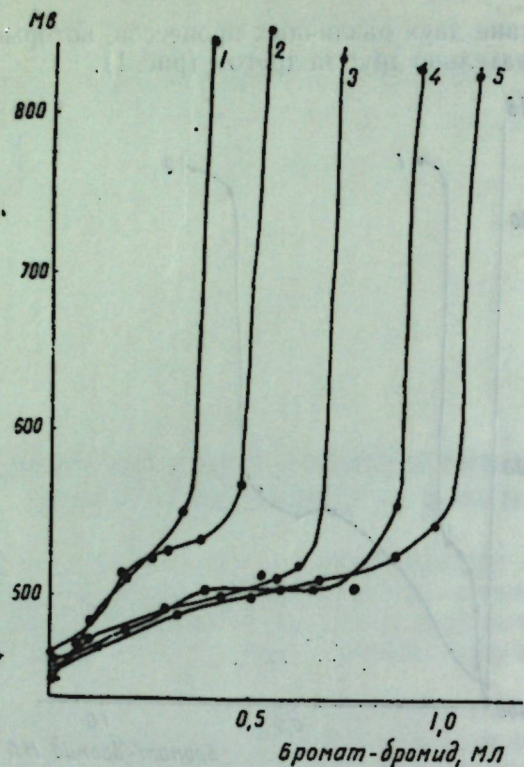


Рис. 2. Кривые титрования Фетяски с добавками галловой кислоты: 1 — Фетяска+0,1 мл галловой кислоты, 2 — Фетяска+0,2 мл галловой кислоты, 3 — Фетяска+0,3 мл галловой кислоты, 4 — Фетяска+0,4 мл галловой кислоты, 5 — Фетяска+0,5 мл галловой кислоты

Представляло интерес проверить также влияние красящих веществ на положение скачков потенциометрического титрования. При этом исследовании к белым винам добавлялось извлеченное красящее вещество и была получена пропорциональная зависимость между количеством красящего вещества и расходом бромат-бромид. К одному и тому же количеству вина Фетяска добавлялись различные объемы красящего вещества (рис. 4). Как видно из кривых титрования, добавление красящего вещества увеличивает расход бромат-бромид как на 1-й, так и на 2-й скачок титрования.

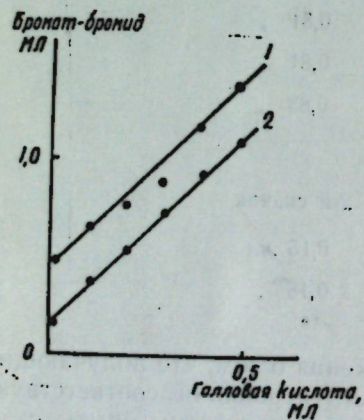


Рис. 3. Калибровочная кривая титрования вина с добавками галловой кислоты: 1 — красное вино+галловая кислота, 2 — Фетяска+галловая кислота

На основании ряда титрований предполагается, что в среднем середина 1-го скачка соответствует потенциалу 510 мв, 2-го — 725 мв.

Проведенные исследования позволяют сказать, что 1-й скачок при потенциометрическом титровании соответствует содержанию красящих веществ в вине, 2-й скачок титрования соответствует сумме дубильных и красящих веществ вина.

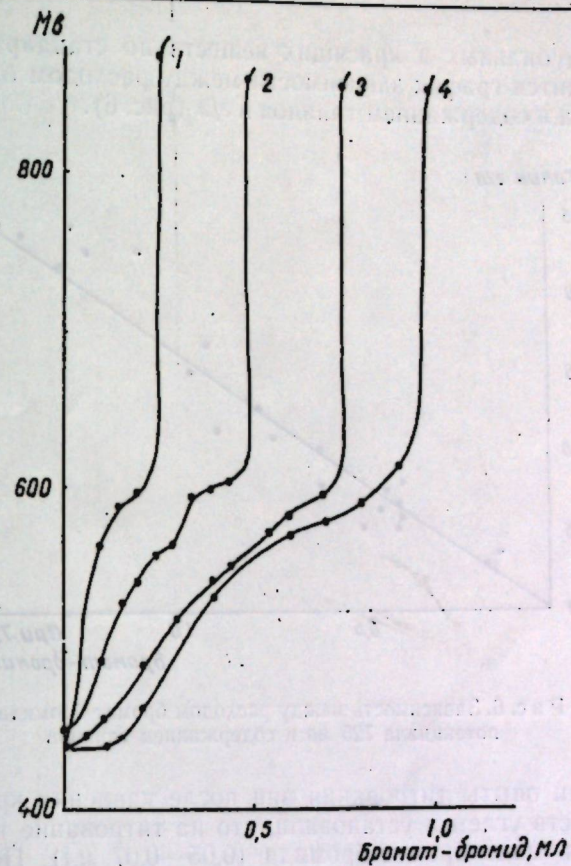


Рис. 4. Кривые титрования Фетяски с добавками красящего вещества: 1 — Фетяска, 2 — Фетяска+2 мл красящего, 3 — Фетяска+4 мл красящего, 4 — Фетяска+5 мл красящего

Для подтверждения высказанного на ряде образцов вин было проведено сравнение результатов потенциометрического титрования с фотокolorиметрическим определением окраски вин и определением дубильных и красящих веществ перманганатным методом. Установлено, что между количеством бромат-бромид, расходуемым до 1-го скачка титрования (510 мв), и интенсивностью окраски вин, определяемой фотокolorиметрически, существует прямолинейная зависимость, и, следовательно, этот объем бромат-бромид соответствует содержанию красящих веществ в вине (рис. 5).

Расход бромат-бромид до 2-го скачка титрования (условно 725 мв) пропорционален расходу перманганата калия на:

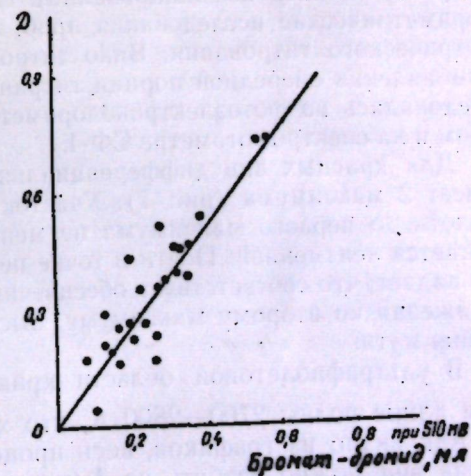


Рис. 5. Зависимость между расходом бромат-бромид до потенциала 510 мв и экстинкцией

титрование дубильных и красящих веществ по стандартной методике. Ниже приводится график зависимости между расходом бромат-бромид до 2-го скачка и содержанием танинов в г/л (рис. 6).

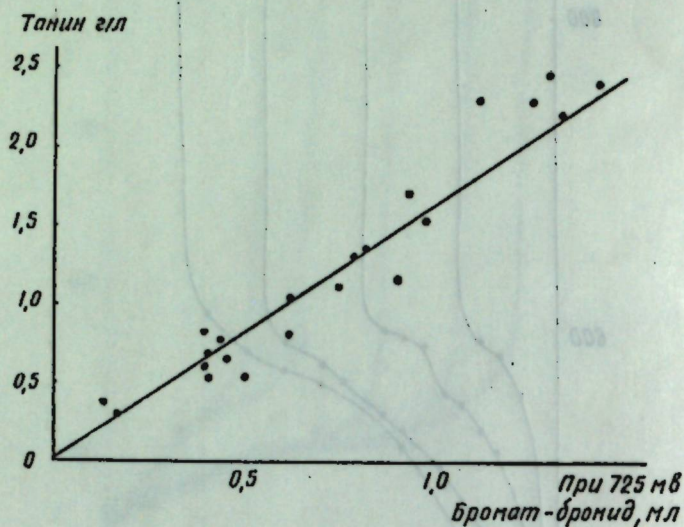


Рис. 6. Зависимость между расходом бромат-бромид до потенциала 725 мВ и содержанием танинов

Мы провели опыты титрования вин после удаления красящих и дубильных веществ углем и установили, что на титрование таких вин расходуется очень мало бромат-бромид (0,05—0,07 мл). По-видимому, в отличие от перманганатного метода, бромат-бромид, кроме дубильных и красящих, с другими компонентами вина не взаимодействует. Это подтвердили опыты по титрованию модельных растворов вин, содержащих спирт, сахара, глицерин, винную кислоту. На титрование таких растворов расходуется 0,025 мл раствора бромат-бромид.

Подтверждением нашего предположения о том, что 1-й скачок потенциала соответствует красящим, а 2-й — сумме дубильных и красящих веществ, явились комбинированные спектрофотометрические и фотоколориметрические исследования проб, отобранных в процессе потенциометрического титрования. Вино титровалось бромат-бромидом. После прибавления очередной порции титранта отбиралась проба, которая исследовалась на фотоэлектроколориметре ФЭК-М с зеленым светофильтром и на спектрофотометре СФ-4.

Для красных вин дифференциальная потенциометрическая кривая имеет 2 максимума (рис. 7). Участок фотоколориметрической кривой вплоть до первого максимума не меняется, так как окраска раствора остается неизменной. Почти в точке первого максимума экстинкция резко падает, что соответствует обесцвечиванию вина, и затем, по мере приближения ко второму максимуму, быстро возрастает за счет возникновения муты.

В ультрафиолетовой области кривая экстинкции имеет максимум при длине волны 2700—2800 Å, что характеризует танины.

Как видно из графиков, весь процесс потенциометрического титрования вин можно разбить на 3 участка.

Первый участок характеризуется небольшим понижением потенциала при титровании, а затем повышением его на 80—120 мВ. На этом участке окраска остается почти неизменной ($D_{зел} = \text{пост.}$).

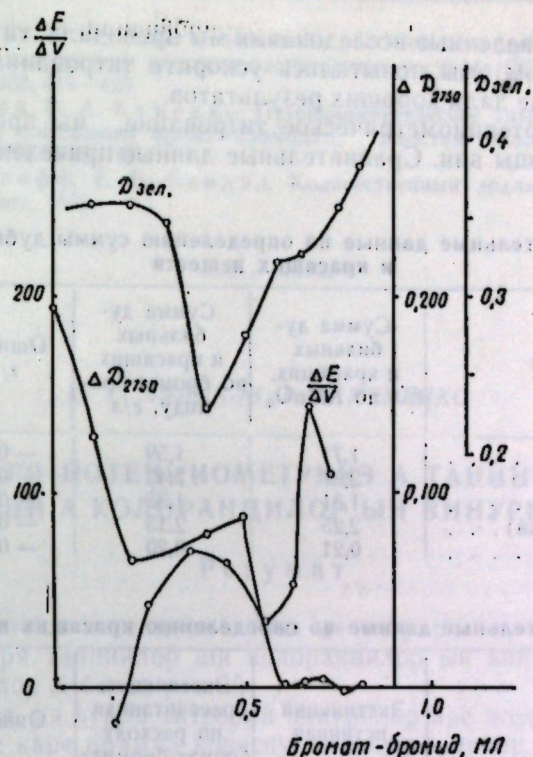


Рис. 7. Сравнительные кривые потенциометрического, фотоколориметрического и спектрофотометрического исследований красных вин

Максимум спектрофотометрической кривой при $\lambda = 2750 \text{ Å}$ понижается примерно в 2 раза. Экстинкция при $\lambda = 3150 \text{ Å}$ на этом участке также несколько понижается.

Второй участок характеризуется сравнительно небольшим новым увеличением потенциала на 50—80 мВ, резким падением окраски ($D_{зел}$ уменьшается в 1,5—2 раза) и почти постоянным значением $D_{2750 \text{ Å}}$.

Третий участок характеризуется сильным увеличением потенциала (на 200—350 мВ), возрастанием $D_{зел}$, полным исчезновением максимума $D_{2750 \text{ Å}}$ и падением почти до нуля $D_{3150 \text{ Å}}$.

Кроме чистых вин, мы титровали бромат-бромидом их смеси: Алиготе—гибрид крепленый и Алиготе—Матраса. Смеси вин ведут себя, как сумма двух вин. По эквивалентным точкам для смесей вин по графику находим расход бромат-бромид для каждого соотношения вин. Одновременно расчетным путем, исходя из количества бромат-бромид, израсходованного на титрование чистых вин, находим расход реактива, требующийся для титрования смеси.

Так, для смеси Алиготе—Матраса опытные и расчетные данные хорошо согласуются:

Алиготе + Матраса		Опытные 2-й скачок	Расчетные
4 мл	1 мл	0,53 мл бромат-бромид	0,50 мл бромат-бромид
3 "	1 "	0,84 "	0,97 "
2 "	3 "	1,13 "	1,36 "

Все вышеприведенные исследования мы проводили, титруя вина классическим методом. Мы попытались ускорить титрование, однако ускоренные методы не дали хороших результатов.

Используя потенциметрическое титрование, мы проанализировали некоторые образцы вин. Сравнительные данные приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Сравнительные данные по определению суммы дубильных и красящих веществ

Сорт вина	Сумма дубильных и красящих, г/л по КМnO ₄	Сумма дубильных и красящих по бромат-бромиду, г/л	Ошибка, г/л	Ошибка, %
Каберне марочное	1,71	1,59	- 0,12	- 7,02
Столовое красное	2,37	2,42	+ 0,05	+ 2,11
Кагор (Рыбница)	1,31	1,35	+ 0,04	+ 3,05
Кагор (совхоз Чумай)	2,25	2,13	- 0,12	- 5,33
Портвейн розовый	0,21	0,20	- 0,01	- 4,76

Таблица 2

Сравнительные данные по определению красящих веществ

Сорт вина	Экстинкция истинная	Экстинкция, рассчитанная по расходу бромат-бромиды	Ошибка	Ошибка, %
Гибрид сухой	0,185	0,191	+ 0,006	+ 3,24
Гибрид крепленный	0,350	0,356	+ 0,006	+ 1,71
Каберне	0,536	0,508	- 0,028	- 5,22

ВЫВОДЫ

1. Исследована возможность потенциметрического определения дубильных и красящих веществ в винах.
2. Установлено, что при титровании вин бромат-бромидом наблюдается два скачка потенциалов: 1-й соответствует содержанию красящих, 2-й — содержанию дубильных и красящих веществ.
3. Установлено, что смеси двух вин ведут себя, как их сумма.
4. Показано, что бромат-бромид, кроме дубильных и красящих веществ, с другими компонентами вин не взаимодействует.
5. Проведены комбинированные спектрофотометрические и фотоколориметрические исследования проб вина, отобранных в процессе потенциметрического титрования.
6. Сравнены результаты броматометрического титрования с определением красящих веществ колориметрическим путем и суммы дубильных и красящих веществ перманганатометрическим методом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Г. Гнамм, 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. С. В. Дурмишидзе, Дубильные вещества и антоцианы виноградской лозы и вина, М., Изд-во АН СССР, 1955.

4. С. В. Гончаров, К методике исследования растительного дубильного сырья. Сб. Состояние и перспективы изучения растительных ресурсов СССР, М.—Л., Изд-во АН СССР, 1958, 419—425.
5. Ю. С. Ляликов, В. А. Хоменко. Потенциметрическое титрование некоторых органических соединений бромат-бромидом, Известия Молдавского филиала АН СССР, 1960, № 12(78).
6. И. М. Кольтгофф, Е. Б. Сендэл, Количественный анализ, Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит., 1948.

Ю. С. ЛЯЛИКОВ, В. А. ХОМЕНКО

ДОЗАРЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИКЭ А ТАНИНИЛОР ШИ А КОЛОРАНЦИЛОР ЫН ВИНУРЬ

Резумат

Фолосинд метода потенциметрикэ де титраре ку бромат-бромурэ пентру калкуларя танинилор ши колоранцилор ын винурь, ам студият титраря винурилор албе ши роший.

С'а констатат, кэ курба титрэрий винурилор аре доуэ салтурь де потенциал, динтре каре примул кореспунде колоранцилор, яр ал дойля — сумей танинилор ши колоранцилор.

Пентру черчетаря пробелор де вин сынт комбинате методеле потенциметрикэ, спектрофотометрикэ ши фотоколориметрикэ.

Есте студиятэ атыт титраря винурилор ку ун адаус де ачид галик колорант, кыт ши титраря аместекурилор де винурь.

Х. Ш. ХАРИТОН

ГЛИНЫ — ПОЛНОЦЕННЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ КАУЧУКА

Развивающаяся промышленность резинотехнических изделий требует большого количества вспомогательных материалов, среди которых особое место занимают наполнители. Наиболее распространенными наполнителями являются газовая и ламповая сажа, окись цинка, двуокись титана, литопон, каолин, глина, мел, тальк, пемза и др. [1].

Перечисленные наполнители делятся на две группы: искусственные и минеральные. Среди минеральных наполнителей находится глина. Работы, проведенные Всесоюзным институтом минерального сырья по определению зависимости усиливающих свойств от вещественного состава и структуры глин, показали, что введение их в смесь с синтетическим каучуком дает положительные результаты. Некоторые из выводов, сделанные в этих работах, таковы:

1. Глины ряда месторождений по своим техническим свойствам превосходят типичные каолины, а в обогащенном состоянии приближаются по некоторым показателям к ламповой саже.

2. Усиливающее действие находится в прямой зависимости от содержания в глинах каолинита и степени их дисперсности.

По классификации, данной П. М. Ребиндером и В. Б. Маргаритовым [2], глины относятся к группе неактивных и неактивирующихся наполнителей, не развивающих на своей поверхности лиосольватной связи, и, не имея в решетке солеобразующих атомов, не могут образовывать химически фиксированного адсорбционного слоя.

В настоящей работе приводятся результаты исследований по возможности применения некоторых глин Буковины в качестве наполнителей каучука при приготовлении резиновых смесей.

В связи с тем, что определяющим фактором усиливающего действия глинистых наполнителей служит содержание каолинита ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), был проведен химический анализ исследуемых образцов глин. Так как наличие двухвалентного марганца вызывает ускоренное старение резины, все пробы были проверены на наличие двухвалентного марганца. Mn^{2+} в образцах глин не обнаружен. Данные по результатам химического анализа приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, образец № 7 (болотная руда) содержит большое количество Fe_2O_3 . Благодаря хорошей дисперсности этот образец после прокалывания рассыпался в порошок. Прокалывание при $t=750-800^\circ$ углубляет окраску до красно-коричневой, что дает возможность применять его в качестве красителя резиновой смеси взамен железного сурика.

Для определения физико-механических свойств резин, наполненных указанными образцами глин, готовилась резиновая смесь по следующей рецептуре:

Синтетический каучук СКБ	360 г
Наполнитель (глина)	521
Окись цинка	26
Машинное масло	8
Канифоль	5
Стеарин	5
Коптакс	7,5
Тиурам	0,8
Сера	18
Краситель (образец № 7)	56

Смесь готовилась следующим образом: каучук пластифицировался на лабораторных вальцах 3 мин, после чего вводились компоненты в такой последовательности: ускоритель вулканизации (коптакс, тиурам), мягчитель (канифоль, стеарин, машинное масло), половина количества активатора (окись цинка), наполнитель (глины), краситель (образец № 7), остаток окиси цинка.

Таблица 1
Химический состав глин

№ образца	Содержание, %			
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO
2	71,9	9,1	6,9	0,3
3	70,1	2,6	4,6	0,1
4	65,4	8,1	10,6	0,1
5	91,3	1,4	3,7	0,1
6	28,3	8,0	33,1	0,4
7	27,5	5,0	48,1	

Смешение производилось 18—20 мин, после чего вводилась сера и перемешивание продолжалось еще 7 мин. При приготовлении смеси на вальцах глины ведут себя вполне удовлетворительно, хорошо осваиваются каучуком, не дают липкости.

Вулканизация проводилась в вулканизационном котле по следующему режиму: 2 ч при $t=130^\circ$ и давлении 3 атм.

Были определены физико-механические свойства полученных образцов резины. Определение прочности на разрыв, упругого и остаточного удлинения проводилось на горизонтальном динамометре Шоппера с электрическим приводом. Образцы для испытания вырубались в виде двухсторонней лопатки специальным штанцевым ножом таким образом, чтобы направление большой оси штампа совпадало с направлением вальцевания. Испытание резины на прочность, определение остаточного

и упругого удлинения заключается в растяжении образца до разрыва и измерения следующих величин:

- нагрузки, которая вызывает разрыв;
- удлинения, при котором происходит разрыв;
- удлинения, которое остается через 5 мин после разрыва.

Расчеты проводились по общеизвестным формулам, которые приводятся в соответствующих ГОСТах [3].

Данные по физико-механическим свойствам указанных резин приводятся в табл. 2.

Таблица 2
Прочность на разрыв, относительное и остаточное удлинение

№ образца	Прочность на разрыв, кг/см ²	Удлинение, %	
		относительное	остаточное
2	44	250	12
3	22	144	8
4	40	301	12
5	20	471	16
6	36	221	8
Каолин	44	249	16
Московская глина	24	380	18
Уральская глина	33	316	17

Как видно из табл. 2, образец № 2 дает такое же усиление, как и каолин, который испытывался в качестве эталона, а остальные образцы не уступают по своим физико-механическим свойствам образцам резины, приготовленным с глинами некоторых месторождений Московской области и Урала и исследованными работниками ВИМСа.

Кроме прочности на разрыв, относительного и остаточного удлинения, имеется еще целый ряд других характеристик, определяющих качество резины. Одной из наиболее важных технических характеристик является прочность на истирание. Нами были проведены исследования по определению прочности на истирание, для чего приготовлялись специальные образцы в виде квадратов с заплечиками размером 20×20 мм и толщиной в 6—8 мм. Испытания проводились на машине типа Гроссели. Испытание заключалось в истирании резинового образца, прижатого с известным усилием к истирающей поверхности. Истирающей поверхностью служит специального формата наждачная бумага. Предварительно проводилась притирка образца к истирающей поверхности вращающегося диска машины. Во время испытания диск вращался со скоростью 40 об/мин. Истирание проводилось в течение 10 мин. Для каждой пары образцов брался новый истирающий круг. Для предохранения истирающей поверхности от замасливания резиновой пылью

в прибор пропускаться струя сжатого воздуха под давлением 4 атм, которая сдувала резиновую пыль и уносила ее в отводной раструб.

Показатель величины истирания V_s определялся по формуле [4]:

$$V_s = \frac{58459 \cdot (q' - q'')}{(q_1 + q_2) \cdot r \cdot n \cdot \gamma \cdot 0,736}$$

где q' — вес образца до истирания, г;
 q'' — вес образца после истирания, г;
 q_1 — вес уравновешивающего груза, кг;
 q_2 — постоянная машины Гроссели, кг (0,119);
 r — расстояние от точки подвеса груза до центра вращения рычага на машине, см (42,5);
 n — число оборотов истирающего диска за время испытания (400);
 γ — удельный вес испытуемой резины.

В процессе испытания на истирание необходимо было определить удельный вес резины. Определение проводилось по общепринятой методике.

Практический интерес представляла также величина водопоглощения резины. Данные по определению величины истирания, удельного веса и водопоглощения после хранения в течение 8 суток в воде приводятся в табл. 3.

Таблица 3
Величина истирания, удельный вес, водопоглощение

№ образца	Истирание, см ³ /л. с. ч.	Удельный вес, г	Водопоглощение, %
2	804	1,565	0,898
3	930	1,542	1,014
4	742	1,540	1,148
5	720	1,558	1,419
6	730	1,511	1,396
Каолин	803	1,600	1,122

Как видно из табл. 3, значение величины истирания у образцов резины с обычными глинами в качестве наполнителей (за исключением образца № 3) равно или меньше, чем у резины, наполненной каолином, что является особо положительным фактором при использовании их в деталях, подвергающихся трению.

Обсуждение результатов

Полученные данные по исследованию возможности применения обычных глин в качестве наполнителей каучука дают следующую картину:

1. По содержанию каолинита глины располагаются в следующем порядке образцов: 2, 4, 6, 3, 5 (табл. 1).

2. По прочности на разрыв, то есть по усиливающему действию, наблюдается соблюдение той же закономерности (табл. 2).

Согласно выводам ВИМСа, величина усиливающего действия находится в зависимости от содержания каолинита. Таким образом, полученные показатели по некоторым образцам глин Буковины подтверждают и согласуются с выводами ВИМСа. Их нельзя считать лучшими, так как не проводилось индивидуального подбора оптимальных соотношений наполнитель—каучук, а была принята стандартная рецептура. Необходимо также отметить, что в связи с тем, что глины незначительно замедляют процесс вулканизации, содержание серы было увеличено до 5% от веса каучука в смеси. Однако уже исследованные соотношения позволяют судить о пригодности опробованных глин в качестве наполнителя каучука.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы физико-механические свойства резины, полученных с применением обычных глин в качестве наполнителей.

2. Найдено, что образцы № 2, 4, 6 не уступают по своим физико-механическим характеристикам резинам, приготовленным на каолине.

3. Данные зависимости величины усиливающего действия наполнителя от содержания в нем каолинита подтверждают выводы ВИМСа.

4. Установлено, что образец № 7 с высоким содержанием Fe_2O_3 после прокаливания может быть использован в качестве красителя резиновой смеси взамен железного сурика.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Лукьянов, Хим. пром., 5, 140 (1952).
2. В. Б. Маргаритов, Физико-химия каучука и резины, ГОНТИ, М.—Л., 1941.
3. Сборник ГОСТов: Резина, Методы испытания, М., 1941.
4. ГОСТ 426-41.

Х. Ш. ХАРИТОН

АРЖИЛЭ ҮН ВАЛОАРЕ ДЕПЛИНЭ КА ИНГРЕДИЕНТ АЛ АМЕСТЕКУЛУЙ ДЕ КАУЧУК

Резумат

Ау фост черчетате 6 фелурь де аржилэ дин Буковина ын скопул фолосирий лор ын калитате де ингредиенте пентру аместекуриле де каучук.

Са констатат, кэ моделеле № 2, 4, 6 ну чедязэ прин калитэциле лор физико-меканиче каучукирилор препарате пе база каолиней.

Дателе кэпэтате конфирмэ резултателе черчетэрилор публикате, ын каре се аратэ, кэ инфлуенца ингредиентелор асупра калитэцилор физико-меканиче але каучукулуй се афлэ ын депенденцэ де концинутул каолинитей дин аржилэ.

П. Ф. ВЛАД, Г. В. ЛАЗУРЬЕВСКИЙ

СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ СКЛАРЕОЛА. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СКЛАРЕОЛА С ТРЕХБРОМИСТЫМ ФОСФОРОМ

Дитерпеновый гликоль склареол I является доступным веществом, так как содержится в значительных количествах в отходах производства шалфейного эфирного масла [1]. Непосредственного практического применения он пока не имеет, но некоторые продукты его окислительного расщепления оказались ценными в парфюмерии как заменители амбры [2]. Возможности применения склареола этими соединениями не ограничиваются. Представляют интерес продукты его кислотной изомеризации. В ряде работ [3, 4] было показано, что при взаимодействии склареола с уксусным ангидридом или со смесью последнего с уксусной кислотой получается сложная смесь веществ, в которой преобладают ацетаты II и III соответственных первичных спиртов IV и V, хотя общий выход этих ацетатов небольшой.

Из сравнения строения ацетатов II и III и склареола I видно, что под действием кислот одна оксигруппа его при C_8 отщепляется, а вторая при C_{12} в боковой цепи претерпевает аллильную перегруппировку.

Вещества типа II и III могут служить исходными продуктами для синтеза некоторых дитерпеновых соединений [4] с возможной физиологической активностью [5], а также для перехода путем циклизации к три- и полициклическим системам. Поэтому хорошо найти такой способ их получения, в котором были бы устранены побочные реакции полной дегидратации склареола и циклизации продуктов его изомеризации.

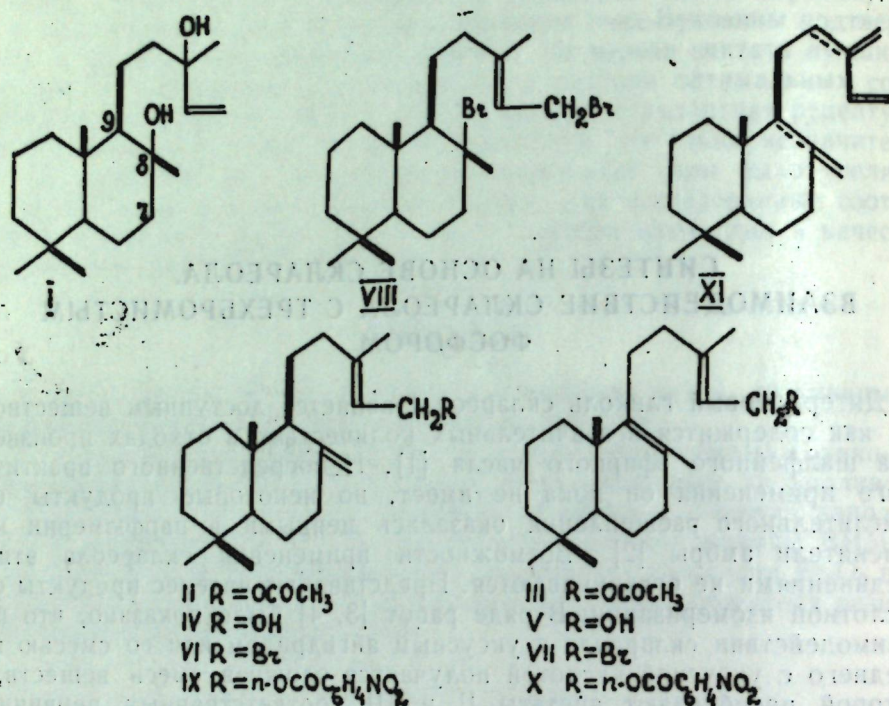
Из литературных данных известно, что одним из лучших изомеризирующих агентов, который заодно легко дегидратирует третичные оксигруппы, является трехбромистый фосфор, причем в результате реакции получают реакционноспособные первичные бромиды [6].

Исходя из этих соображений, мы решили подробнее изучить реакцию склареола с трехбромистым фосфором.

При взаимодействии склареола с трехбромистым фосфором в отсутствие основания получается смесь жидких монобромидов VI и VII и кристаллического дибромиды VIII с т.пл. 83—84°. Последний неустойчив и легко отщепляет бромистый водород с образованием, по-видимому, монобромидов склареола.

Если же реакцию проводить в присутствии пиридина, то с почти количественным выходом получается смесь монобромидов VI и VII. Состав полученной смеси бромидов был доказан следующим образом. Из смеси бромидов получали с хорошим выходом по методу Назарова [7] смесь ацетатов II и III, а затем соответственные спирты IV и V,

которые переводили в паранитробензоаты и разделяли фракционной перекристаллизацией.



Таким образом удалось выделить два паранитробензоата: один — IX с т.пл. 106—107,5° был раньше описан в литературе [4] и содержит, согласно спектроскопическим данным, семициклическую двойную связь (в ИК-спектре присутствуют частоты 896, 1645, 3088 см⁻¹); другой — X с т.пл. 97—98° является изомером первого и содержит 8(9) двойную связь. Вполне возможно, что в смеси содержится в небольшом количестве и третий бромид с 7(8) двойной связью.

Экспериментальная часть

Сclareол очищался последовательной перекристаллизацией из метанола и петролейного эфира т.пл. 101—102,5°.

Бромирование sclareола трехбромистым фосфором. Раствор 1,53 г (0,005 М) sclareола в 60 мл петролейного эфира (т.кип. 60—80°) добавляли при перемешивании, поддерживая температуру 0°, к раствору 1,73 г (0,0064 М) трехбромистого фосфора в 10 мл петролейного эфира. Реакционную смесь перемешивали еще час при постепенном повышении температуры до комнатной и выливали в ледяную воду. Петролейноэфирный слой отделяли, промывали последовательно водой, холодным раствором бикарбоната натрия, снова водой, сушили безводным сульфатом натрия, и петролейный эфир отгоняли на водоструйном насосе при температуре не выше 30°. Получили 1,7 г желтоватого масла, которое при стоянии в холодильнике частично кристаллизуется. Кристаллы отделяли и дважды перекристаллизовывали из диэтилового эфира. Получили 0,3 г (20%) белого

легко разлагающегося кристаллического вещества с т.пл. 83—84° (с разл.), представляющего собой, согласно анализу, дибромид склареола VIII.

Найдено, %: С 55,62; 55,51; Н 7,94; 7,87; Br 36,58; 36,82.
C₂₀H₃₄Br₂. Вычислено, %: С 55,44; Н 7,91; Br 36,88.

Жидкая часть продукта очищалась хроматографией на 20 г Al₂O₃ III акт. Из петролейного эфира получили 1,1 г слегка желтоватой жидкости n_D²⁰ 1,5395, состоящей из монобромидов склареола. Для бромидов, полученного из манолола при действии на него PBr₃ n_D²⁰ 1,5400 [4]. Эта константа говорит о том, что при действии на манолол PBr₃ наряду с аллильной перегруппировкой в боковой цепочке идет частичное перемещение экзометиленовой двойной связи в положение 8 (9).

Взаимодействие склареола с трехбромистым фосфором в присутствии пиридина. К раствору 38,5 г (0,125 М) склареола в 300 мл абсолютного диэтилового эфира и 12 мл (0,149 М) сухого пиридина добавляли в течение 1,5 часов по каплям при сильном перемешивании и температуре от -6 до -7° раствор 34,2 г (0,126 М) трехбромистого фосфора в 50 мл сухого диэтилового эфира. По окончании добавления содержимое колбы перемешивали еще час при той же температуре и оставляли стоять на ночь. Затем продукт выливали в ледяную воду, эфирный слой отделяли, промывали последовательно водой, разбавленной серной кислотой, водой, разбавленным раствором бикарбоната натрия, водой и сушили безводным Na₂SO₄. Эфир отгоняли при температуре не выше 30° и получили 44 г (выход количественный) желтого вязкого масла n_D²⁰ 1,5392.

Получение ацетатов II и III. Полученный бромид без дальнейшей очистки прибавляли в течение 15 минут при перемешивании к 24,5 г свежеплавленного ацетата калия в 160 мл диметилформамида. Смесь энергично перемешивали 8 часов при комнатной температуре и 4 часа при температуре 60—80°, охлаждали, а выпавший кристаллический осадок отфильтровывали и хорошо промывали диметилформамидом. Диметилформамид отгоняли в вакууме (12 мм), а остаток брали в эф. р. Раствор несколько раз промывали водой, сушили безводным сульфатом натрия, а затем эфир отгоняли. Получили 35,2 г вязкой желтой жидкости, содержащей еще бром n_D²⁰ 1,5168. Данный продукт хроматографировали на 500 г Al₂O₃ III акт. Вначале петролейным эфиром вымывается 2,3 г (6%) бесцветной слабо флуорисцирующей жидкости с т.кип. 194—196°, n_D²⁰ 1,5282, являющейся, по-видимому, смесью скларенов XI. После небольшой промежуточной фракции (2,6%) петролейным эфиром и смесью петролейного эфира с бензолом (4:1) вымывается 26,5 г (75%) ацетатов II и III. Константы их смеси:

т.кип. 167—168° (0,15 мм), 153—155° (0,1 мм), d₄²⁰ 0,9933, n_D²⁰ 1,5089, [α]_D²⁰ +37,8° (l = 0,5), MR_D 99,91; выч. 100,11. Найдено, %: С 79,56; 79,50; Н 10,86; 10,98. C₂₂H₃₄O₂. Вычислено, %: С 79,46; Н 10,91.

Литературные данные для ацетата II [3] n_D²⁰ 1,5060, d₄²³ 0,9915. Более высокое значение вращения смеси ацетатов II и III по сравнению с вращением ацетата из манолола объясняется, по-видимому, большим содержанием изомера с 8(9) двойной связью.

Диэтиловым эфиром вымывается сначала небольшое количество смеси ацетатов и спиртов (0,7 г), а потом смесь спиртов IV и V (3,5 г)

n_D^{20} 1,5220. Спирты получаются в результате частичного омыления соответствующих ацетатов на Al_2O_3 .

Омыление смеси ацетатов II и III. 4 г ацетатов, полученных после хроматографии, омылялись нагреванием на кипящей водяной бане в течение 3 часов с 2,44 г КОН и 28 мл метанола. После обычной обработки получаем 3,2 г смеси спиртов n_D^{20} 1,5218.

Получение паранитробензоатов. 2 г смеси спиртов оставляли стоять на 3 суток при комнатной температуре с 1,4 г паранитробензилхлорида в растворе 12 мл сухого бензола и 6 мл пиридина. После обычной обработки полученный продукт пропускался через 15 г Al_2O_3 III акт. Фракция, вымываемая бензолом (1,9 г), перекристаллизовывалась из метанола. Получили 0,7 г белых пластинок с т.пл. 106—107,5° (литературные данные [4] 107—108,5°). В ИК-спектре присутствуют частоты 896, 1645, 3088 cm^{-1} . Маточки концентрировали, и выпавшие кристаллы очищали перекристаллизацией из ацетона. Получили 0,4 г с т.пл. 97—98°. Проба смешения с паранитробензоатом IX плавится при 85—86° (12° депрессии).

Найдено, %: С 74,16; 73,96; Н 8,56; 8,57.

$C_{12}H_{12}O_4N$. Вычислено, %: С 73,77; Н 8,48.

ВЫВОДЫ

1. При взаимодействии склареола с трехбромистым фосфором получается с количественным выходом смесь первичных бромидов VI и VII.

2. Полученные бромиды легко реагируют с ацетатом калия и образуют соответствующие ацетаты первичных спиртов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Лазурьевский, Природа, № 5, 83 (1957).
2. M. Hinder, M. Stoll, Helv. Chim. Acta, 33, 1308 (1950).
3. L. Ruzicka, L. L. Engel, W. H. Fischer, Helv. Chim. Acta, 21, 364 (1938).
4. G. Ohloff, Ann., 617, 134 (1958).
5. Д. П. Попа, Г. В. Лазурьевский, Ж. общ. химии, 30, 2074 (1960).
6. L. Ruzicka, G. Firmenich, Helv. Chim. Acta, 22, 392 (1939).
7. И. Н. Назаров, Б. П. Гусев, В. И. Гунар, Ж. общ. химии, 28, 1444 (1958).

П. Ф. ВЛАД, Г. В. ЛАЗУРЬЕВСКИЙ

СИНТЕЗЕ ПЕ БАЗА СКЛАРЕОЛЕЙ. АКЦИУНЯ ТРИБРОМУРЕИ ДЕ ФОСФОР АСУПРА СКЛАРЕОЛЕЙ

Резумат

Акциуня компушилор ачизь асупра склареолей дуче ла елиминария группей гидроксилече дин позиция S_6 .

Чя де а доуа групэ гидроксилече, пласатэ ын ланцул латерал, партиципэ ла регрупаря алиликэ. Трибромуреа де фосфор, унул дин чей май бунэ аженць пентру изомеризаря алиликэ, ын абсенца медиулуй базик дуче, ын казул де фацэ, ла формаря бромурелор VI, VII, VIII. Ын презенца пиридиней ау фост кэпэтате нумай бромуреле ликиде VI ши VII.

Пентру резолваря компонентей аместекулуй де бромурь, ултимул а фост тратат ку ачетат де потасиу ын презенца диметилформамидей ка дизолвант. Ачетателе кэпэтате ау фост сапонификате, яр аместекул де алкооль а фост сепарат ын формэ де паранитробензоате прии кристаллизаре фракционатэ.

И. В. ГЭРБЭЛЭУ

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ХРОМА
С ТИОСЕМИКАРБАЗИДОМ

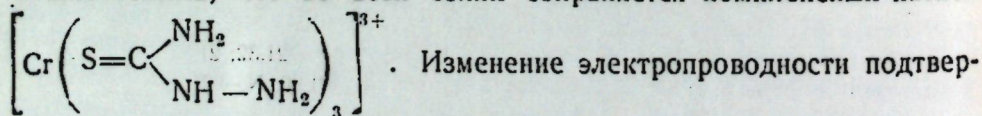
В работе «Комплексные соединения трехвалентного кобальта с диметилглиоксимом и тиосемикарбазонами» [1] были охарактеризованы диоксимины трехвалентного кобальта с тиосемикарбазонами состава $[\text{Co}(\text{тиосемикарбазон})(\text{DH})_2\text{X}]$ и $[\text{Co}(\text{тиосемикарбазон})_2(\text{DH})_2\text{X}]$, аналогичные диоксимином с тиомочевинной, описанным А. В. Абловым и Н. М. Самусь [2]. В этих соединениях связь кобальта с тиосемикарбазонами осуществляется через серу.

Пфейффер [3] получил соединение трехвалентного хрома с тиомочевинной $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{thio} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, представляющее собой блестящие коричнево-черные нерастворимые в обычных растворителях кристаллы.

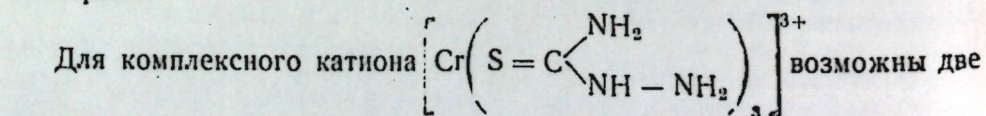
Интересно было изучить взаимодействие солей хрома с тиосемикарбазонами. Из упаренной до небольшого объема смеси водного раствора зеленого гексагидрата хлорида хрома $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ со спиртовым раствором тиосемикарбазона ацетона постепенно образовался кристаллический осадок фиолетово-коричневого цвета состава $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{тиосемикарбазид} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Следовательно, произошел гидролиз тиосемикарбазона, и образовавшийся тиосемикарбазид вступил во взаимодействие с хлоридом хрома.

В более чистом виде хлорид тритиосемикарбазидхрома получается при упаривании до небольшого объема смеси горячих концентрированных растворов зеленого гексагидрата хлорида хрома и тиосемикарбазиды, взятых в молекулярном отношении 1 : 3.

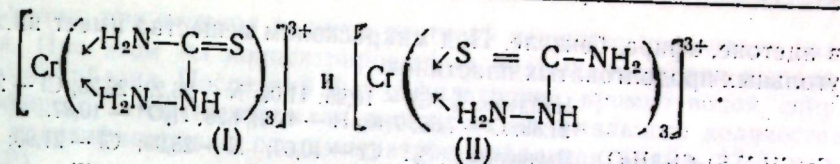
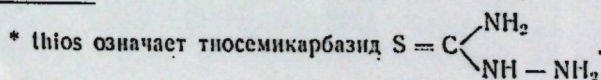
Вещество очень легко растворимо в воде. При добавлении к водному раствору хлорида солей щелочных металлов были получены кристаллические соли, из которых нитрат имеет состав $\text{Cr}(\text{thios})_3(\text{NO}_3)_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}^*$, а перхлорат $\text{Cr}(\text{thios})_3(\text{ClO}_4)_3$ является безводным. Таким образом, можно считать, что во всех солях сохраняется комплексный катион



дило, что в водном растворе хлорид ведет себя, как четверной электролит.



формулы строения:



Формулу (I) приходится отбросить, так как иначе было бы непонятно, почему семикарбазид $\text{O}=\text{C} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH}-\text{NH}_2 \end{array}$ не образует аналогичного комплекса с хромом.

На участие серы в комплексообразовании указывает также существование комплекса хрома с тиомочевинной [3]. Таким образом, катиону тритиосемикарбазидхрома следует приписать строение (II), где тиосемикарбазид связан с хромом через серу и азот гидразинового остатка, аналогично строению тиосемикарбазидного комплекса трехвалентного кобальта, описанного недавно Н. М. Самусь и А. В. Абловым [4].

Если растворить в воде хлорид тритиосемикарбазидхрома и к еще теплему раствору добавить спирт, то выпадает серо-синее вещество состава $[\text{Cr}(\text{thios})_3]\text{Cl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. В отличие от фиолетово-коричневого $[\text{Cr}(\text{thios})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, водный раствор этого соединения при тех же концентрациях не дает осадков с бромидом, нитратом, перхлоратом и тиосульфатом натрия. При высушивании над фосфорным ангидридом оба вещества теряют воду, сохраняя первоначальную окраску. Можно высказать предположение, что данные соединения являются изомерами.

Синяя форма $[\text{Cr}(\text{thios})_3]\text{Cl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в водном растворе является неустойчивой и очень быстро переходит в фиолетово-коричневую соль $[\text{Cr}(\text{thios})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Экспериментальная часть

Хлорид тритиосемикарбазидхрома

а) Коричневая форма $[\text{Cr}(\text{thios})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. 2,7 г (10 ммоль) зеленого $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, растворенного в 30 мл горячей воды, смешивают с 3,9 г (30 ммоль) тиосемикарбазона ацетона в 30 мл нагретого до 70–75° спирта и упаривают на водяной бане до небольшого объема, после чего оставляют охлаждаться до комнатной температуры. Выпавший темный фиолетово-коричневый кристаллический осадок отфильтровывают, промывают небольшим количеством холодной воды, затем метанолом. По результатам анализа вещество представляет собой хлорид тритиосемикарбазидхрома $[\text{Cr}(\text{thios})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Найдено, %: Cr — 10,62; 10,48; Cl — 21,32; 21,85; N — 25,96.

$\text{Cr}(\text{CH}_3\text{N}_3\text{S})_3\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: Cr — 10,69; Cl — 21,90; N — 25,99.

Проще это соединение можно получить, если смешать нагретые до 70–80° концентрированные водные растворы зеленого хлорида хрома $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и тиосемикарбазиды, взятые в молярном отношении 1 : 3. При этом образуется раствор фиолетово-коричневого цвета. Его упаривают на водяной бане до небольшого объема. При охлаждении постепенно выделяются темные фиолетово-коричневые кристаллы, которые отфильтровывают, промывают холодной водой, затем небольшим количеством метанола и сушат на воздухе. Выход около 70% от теории. Вещество очень хорошо растворяется в воде (~120 г/л), растворяется в метаноле (~10 г/л), мало растворимо в этаноле (~1 г/л), не растворимо

в ацетоне, эфире, бензоле. Под микроскопом вещество имеет вид прямоугольных продолговатых пластинок.

Найдено, %: Cr — 10,95; 11,02; N — 26,23; 26,26; Cl — 21,87; 21,88; C — 7,66; 7,40; H — 4,34; 4,28; H₂O* — 10,87.

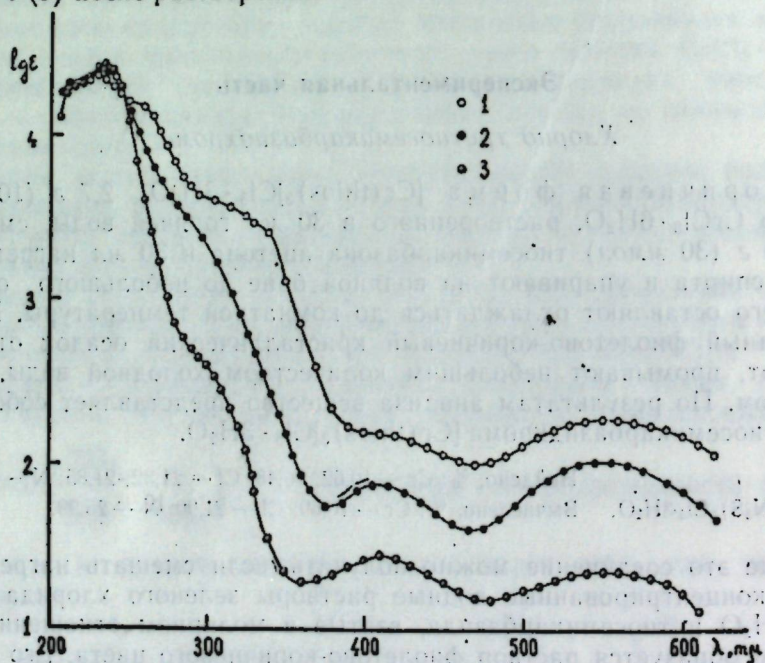
Cr(CH₅N₃S)₃Cl₃·3H₂O. Вычислено, %: Cr — 10,69; N — 25,99; Cl — 21,90; C — 7,41; H — 4,36; H₂O — 11,13.

В таблице приведены молекулярные электропроводности и pH растворов хлорида при 25° и при различных концентрациях.

Молекулярные электропроводности и pH водных растворов [Cr(thios)₃]Cl₃·3H₂O и [Cr(thios)₃]Cl₃·4H₂O при t=25°C

Концентрация, моль/л	[Cr(thios) ₃]Cl ₃ ·3H ₂ O фиолетово-коричневый		[Cr(thios) ₃]Cl ₃ ·4H ₂ O серо-синий	
	μ, моль ⁻¹ ·см ²	pH	μ, моль ⁻¹ ·см ²	pH
0,01	285	3,70	285	3,60
0,005	315,3	3,65	316,1	3,60
0,001	386,2	3,65	388,3	3,55

На рисунке приведены кривые поглощения света водным раствором [Cr(thios)₃]Cl₃·6H₂O сразу после растворения (1), через 24 ч (2) и через 240 ч (3) после растворения.



Кривые поглощения света водного раствора фиолетово-коричневого хлорида [Cr(thios)₃]Cl₃·3H₂O: 1 — сразу после растворения (время съемки — 40 мин); 2 — через 24 ч после растворения; 3 — через 240 ч после растворения

* Для определения воды вещество выдерживалось в вакууме над P₂O₅ при комнатной температуре до постоянного веса.

Как видно, при стоянии водного раствора вещество постепенно разлагается. При этом из концентрированных водных растворов выпадает тиосемикарбазид. Последний был отфильтрован, промыт водой, спиртом и эфиром, затем перекристаллизован из минимального количества воды и идентифицирован по температуре плавления (найд. 179°, лит. 181—183°).

б) Серо-синяя форма [Cr(thios)₃]Cl₃·4H₂O. Концентрированный горячий водный раствор фиолетово-коричневого хлорида осаждают спиртом. При охлаждении выпадают серо-синие кристаллы, имеющие под микроскопом вид прямоугольных продолговатых пластинок. Выход ~ 80% от теории.

Найдено, %: Cr — 10,62; 10,48; N — 25,37; 25,12; Cl — 21,43; 21,32; C — 7,30; 7,14; H — 4,57; 4,53; H₂O — 14,07.

Cr(CH₅N₃S)₃Cl₃·4H₂O. Вычислено, %: Cr — 10,32; N — 25,02; Cl — 21,61; C — 7,15; H — 4,60; H₂O — 14,34.

Вещество очень хорошо растворяется в воде с образованием грязно-синего, быстро переходящего в фиолетово-красный раствор, кривая поглощения света которого полностью совпадает с кривой поглощения (1) фиолетово-коричневого соединения. Аналогичное изменение окраски происходит и с метанольным раствором. В этаноле вещество мало растворимо (~1 г/л), а в ацетоне, бензоле и эфире практически не растворяется.

Молекулярные электропроводности и pH водных растворов соединения при 25°C приводятся в таблице.

Бромид тритиосемикарбазидхрома

а) Фиолетово-коричневая форма [Cr(thios)₃]Br₃·3H₂O. Получается аналогично фиолетово-коричневой форме хлорида. Вещество отфильтровывают, промывают водой и метанолом. Фиолетово-коричневые кристаллы легко растворимы в воде, растворимы в метаноле, мало растворимы в этаноле, не растворимы в ацетоне, бензоле и эфире.

Найдено, %: Cr — 8,45; 8,42; N — 20,70; 20,72; H₂O — 8,34.

Cr(CH₅N₃S)₃Br₃·3H₂O. Вычислено, %: Cr — 8,40; N — 20,36; H₂O — 8,73.

Вещество может быть получено также в результате реакции двойного обмена между фиолетово-коричневым хлоридом [Cr(thios)₃]Cl₃·3H₂O и бромидом натрия.

б) Серо-синяя форма [Cr(thios)₃]Br₃·4H₂O. Получается путем осаждения спиртом концентрированного водного раствора фиолетово-коричневого бромида. Серо-синие продолговатые прямоугольники. Хорошо растворяются в воде, растворимы в метаноле с образованием синего раствора, быстро переходящего в фиолетово-коричневый цвет.

Найдено, %: Cr — 8,23; 8,27; N — 20,07; 20,13.

Cr(CH₅N₃S)₃Br₃·4H₂O. Вычислено, %: Cr — 8,24; N — 19,98.

Нитрат тритиосемикарбазидхрома [Cr(thios)₃](NO₃)₃·1/2H₂O

К нагретому до 75° раствору, содержащему 4 г тиосемикарбазиды в 30 мл воды, прибавляют при энергичном перемешивании 6 г нитрата хрома Cr(NO₃)₃·9H₂O (молярное соотношение 3:1) и упаривают на водяной бане до объема ~20 мл. По охлаждении раствора выпадают фиолетово-красные прямоугольные призмы, которые отфильтровывают, промывают холодной водой, затем метанолом и сушат на воздухе. Выход около 70% от теории. Это вещество хорошо растворимо в воде и метаноле, мало растворимо в этаноле, не растворимо в ацетоне, бензоле, эфире.

Найдено, %: Cr — 10,16; N — 32,02; 32,07; C — 7,02; 7,10;
H — 3,07; 3,06; H₂O — 1,75.

Cr(CH₃N₃S)₃(NO₃)₃ · 1/2H₂O. Вычислено, %: Cr — 9,99; N — 32,31; C — 6,92; H — 3,10;
H₂O — 1,73.

Нитрат тритиосемикарбазидхрома может быть получен также при реакции двойного обмена между [Cr(thios)₃]Cl₃ · 3H₂O и нитратом натрия.

Перхлорат тритиосемикарбазидхрома [Cr(thios)₃](ClO₄)₃

К концентрированному раствору фиолетово-коричневого
[Cr(thios)₃]Cl₃ · 3H₂O

приливают избыток 42%-ной хлорной кислоты. Через несколько секунд начинается выпадение кристаллов, и раствор постепенно становится бледно-красным, а на дно сосуда почти количественно выпадает мелкокристаллический осадок перхлората. Последний отфильтровывают, промывают водой и метанолом. Вещество представляет собой темно-красные ромбические призмы. Хорошо растворимо в воде, ацетоне и метаноле, растворяется в 95%-ном этаноле, не растворимо в бензоле, хлороформе, эфире и концентрированной хлорной кислоте.

Найдено, %: Cr — 8,40; 8,24; ClO₄⁻ — 47,56; 47,75.

Cr(CH₃N₃S)₃(ClO₄)₃. Вычислено, %: Cr — 8,34; ClO₄⁻ — 47,83.

Молекулярная электропроводность перхлората при t = 25°C и разведении 1000 л/мол μ = 379,5 ом⁻¹см².

Это же соединение получают по вышеописанной методике, исходя из фиолетово-коричневого [Cr(thios)₃]Br₃ · 3H₂O. Для анализа было взято воздушносухое вещество.

Найдено, %: Cr — 8,32; 8,45.

Cr(CH₃N₃S)₃(ClO₄)₃. Вычислено, %: Cr — 8,34.

Перхлорат тритиосемикарбазидхрома может быть получен также реакцией двойного обмена между

[Cr(thios)₃]Cl₃ · 3H₂O или [Cr(thios)₃]Br₃ · 3H₂O

и перхлоратом натрия.

Тиосульфат тритиосемикарбазидхрома [Cr(thios)₃]₂(S₂O₃)₃ · 3H₂O

Концентрированный водный раствор коричневого [Cr(thios)₃]Cl₃ · 3H₂O осаждают на холоду при энергичном перемешивании тиосульфатом натрия. Выпадающий фиолетово-красный мелкокристаллический осадок быстро отфильтровывают, промывают холодной водой, затем метанолом и сушат на воздухе.

Выход почти количественный. Вещество растворимо в воде, не растворимо в метаноле, этаноле, ацетоне, эфире.

Найдено, %: Cr — 10,17; 10,02; S — 36,43; 36,84; H₂O — 4,80.

Cr₂(CH₃N₃S)₆(S₂O₃)₃ · 3H₂O. Вычислено, %: Cr — 9,99; S — 36,97; H₂O — 5,19.

Следует отметить, что растворы синих солей [Cr(thios)₃]X₃ (где X — Cl, Br) при тех же концентрациях, что и фиолетово-коричневые [Cr(thios)₃]X₃, не дают осадков при действии на них концентрированных хлорной и азотной кислот, растворов нитрата, перхлората и тиосульфата натрия.

В заключение автор считает своим долгом выразить благодарность академику А. В. Аблову за ценные замечания и систематическую помощь при выполнении настоящей работы.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы комплексные соединения трехвалентного хрома с тиосемикарбазидом.
2. Дана вероятная формула строения комплексного катиона [Cr(thios)₃]³⁺.
3. Хлорид и бромид тритиосемикарбазидхрома получены в двух формах: фиолетово-коричневой и серо-синей.
4. В водном растворе хлорид является неустойчивым и постепенно разрушается с выделением тиосемикарбазидов.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Аблов, Н. В. Гэрбэлэу, Ж. неоргани. химии, 6, 2686 (1961).
2. А. В. Аблов, Н. М. Самусь, Доклады АН СССР, 123, 457 (1958).
3. P. Pfeiffer, Ber. 36, 1926 (1903).
4. Н. М. Самусь, А. В. Аблов, Ж. неоргани. химии, 6, 2038 (1961).

Н. В. ГЭРБЭЛЭУ

КОМПУШИЙ КОМПЛЕКШЬ АИ КРОМУЛУИ КУ ТИОСЕМИКАРБАЗИДА

Резумат

1. Реакция динтре хлорурэ (респектив бромурэ, нитрат) де кром ши тиосемикарбазидэ ын солуций апоасе (рапортул молекулар ал компоненцилор 1 : 3) дуче ла формаре де комплекшь. Прин евапораре се елиминэ субстанце кристалине де кулоаре виолетэ-брунэ де композиция: [Cr(thios)₃]Cl₃ · 3H₂O, [Cr(thios)₃]Br₃ · 3H₂O ши [Cr(thios)₃](NO₃)₃ · 1/2H₂O.

2. Алкоолул етилик пречипитэ дин солуция апоасэ де хлорурэ ши бромурэ де тритиосемикарбазидкром виолет-бруне

[Cr(thios)₃]Cl₃ · 4H₂O ши [Cr(thios)₃]Br₃ · 4H₂O;

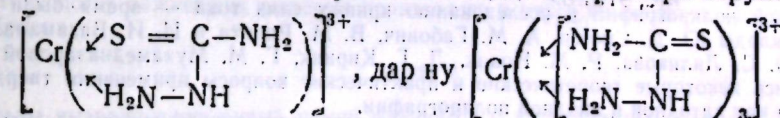
каре се презинтэ суб формэ де кристале ченуший-албастре.

3. Прин реакций де дублу скимб ау фост обцинуте субстанцелэ:

[Cr(thios)₃]Br₃ · 3H₂O, [Cr(thios)₃](NO₃)₃ · 1/2H₂O,

[Cr(thios)₃](ClO₄)₃ ши [Cr(thios)₃]₂(S₂O₃)₃ · 3H₂O.

4. Дателе експериментале ворбеск елоквент ын фаваоря структурей:



5. Дескомпунеря трепатэ а хлорурей де тритиосемикарбазидкром ын солуцие апоасэ ку пунеря ын либертате а тиосемикарбазидей денотэ нестабилитатя ачестей субстанце.

ХРОНИКА

РЕСПУБЛИКАНСКОЕ СОВЕЩАНИЕ ПО ОБЩЕЙ И ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

13—16 сентября 1961 г. в Кишиневе проходило Первое республиканское совещание по общей и прикладной химии, созданное Институтом химии Академии наук Молдавской ССР, Кишиневским государственным университетом и Молдавским отделением Всесоюзного химического общества имени Д. И. Менделеева. Совещание ставило своей целью подвести итоги работ, проведенных в различных научно-исследовательских учреждениях и вузах республики. Оно должно было наметить наиболее правильные пути развития химической науки в Молдавии. В работе совещания приняли участие 170 химиков Молдавии и 30 ученых из научно-исследовательских учреждений и вузов Москвы, Ленинграда, Киева, Свердловска, Днепропетровска, Харькова, Новосибирска, Алма-Аты, Вильнюса и других городов Советского Союза, а также ученые Чехословацкой Социалистической Республики.

На двух пленарных и 13 секционных заседаниях было заслушано и обсуждено 85 докладов.

По неорганической химии кишиневскими химиками был представлен 21 доклад. Они были посвящены химии комплексных соединений, главным образом кобальта.

А. В. Аблов, Н. М. Самусь, О. А. Болога, Г. П. Сырцова, Ц. Б. Конунова, Г. Г. Стратан, Б. А. Бовыкин, В. Н. Шафранский и Д. М. Паладе доложили о комплексных соединениях трехвалентного кобальта с диметилглиоксимом, где, помимо синтеза новых соединений, продолжалось исследование механизма реакций во внутренией координационной сфере.

Н. И. Лобанов сообщил о броматах, йодатах и перйодатах хромияминов, Г. А. Попович — о солях триоксиглутаровой кислоты с одно- и двухвалентными металлами, А. В. Аблов и Н. И. Беличук — об исследовании взаимодействия диацетил-оксимгидразона, а также некоторых его азидов с солями никеля и меди, Н. В. Гербэ-леу — о продуктах, полученных при взаимодействии некоторых тиосемикарбазонов с солями двухвалентного кобальта, никеля и цинка, Н. М. Самусь — о комплексных соединениях трехвалентного кобальта с тиосемикарбазидом, А. В. Аблов и В. Г. Семина — о смешанных тетраминах двухвалентной платины и взаимодействии их с соляной кислотой, З. П. Бурнашева и Ц. Б. Конунова — о термодинамическом изучении анилинатов галогенидов цинка.

В докладах П. К. Мигалья и Н. Х. Гринберг, Е. Г. Чикрызовой, Л. В. Назаровой, И. М. Рейбея, а также П. К. Мигалья, А. Я. Сычева и А. П. Гербэлеу и др. были рассмотрены вопросы комплексообразования и устойчивости комплексов в растворах.

Большинство заслушанных на секции физической химии докладов было посвящено методу полярографического анализа.

А. А. Габович, В. Г. Эдигер, В. И. Бодю, Ю. С. Городецкий и Н. А. Туликينا доложили о новых конструкциях осциллографических и переменноточковых полярографов, новым областям полярографического анализа — переменноточковой и осциллографической полярографии и исследованию кривых сила тока — время были посвящены доклады Ю. Д. Систер, А. М. Габович, В. М. Ролота и И. И. Ватамана. В работах Ю. С. Ляликова, Р. М. Новик, Л. Г. Кирияк, Г. М. Мухамедназаровой рассматривались некоторые теоретические и практические вопросы применения твердых электродов при катодной и анодной полярографии.

По вопросам теории и практики адсорбции выступили П. К. Мигаль, М. А. Кердиваренко, Ф. М. Руссу. О новом методе определения удельной поверхности рассказали М. А. Кердиваренко и Г. А. Кренис. И. А. Гершкович сообщил о своих исследованиях поверхности кобальтового анода.

На секции аналитической химии работники лаборатории физико-химических методов Института пищевой промышленности СНХ МССР Б. В. Липис, Н. В. Васильковская, Л. И. Дугаева, З. А. Мамакова, Р. Ю. Ляликова, лаборатории аналитической химии Института химии АН МССР О. А. Тимофеева, Л. Г. Мадан, В. А. Хоменко, Ш. Е. Вассерштейн, преподаватель Училища виноделия и виноградарства А. В. Корот-

кевич посвятили свои доклады новым методам определения компонентов вин и винома-териялов — дубильных веществ, железа и алюминия, альдегидов, лимонной кисло-ты и др.

Вопросу взаимосвязи между органолептическими показателями и химическим из-менением пищевых продуктов был посвящен доклад А. Т. Марха (Одесса).

А. И. Кокориним, Н. А. Полотебновой, А. А. Паерели и Э. Ф. Ткач было пред-ложено использовать гетерополисоединений для определения некоторых металлов. Ю. И. Усатенко и А. М. Аришкевич (Днепропетровск) сообщили об аналитическом применении нового реактива — димеркаптопириона. Анализ полупроводниковых систем на основе индия, сурьмы и теллура был посвящен доклад Л. С. Копанской, новому методу определения микроколичеств меди по измерению скорости катали-зируемой реакции — доклад А. М. Держи. Об обменной адсорбции винной кисло-ты на аннионитах докладывал Ю. С. Харин (Одесса).

По химии природных соединений было прочитано 16 докладов. Б. А. Руденко, А. В. Семеновский и В. А. Смит (Москва) доложили о применении газо-жидкостной хроматографии в химии природных соединений, О. Мотл (Прага) — о современных методах анализа эфирных масел и о строении гинезола, И. Кржепникий (Прага) — о работах по доказательству строения валерона, В. И. Швея и Е. И. Филиппович (Москва) — о работах в области синтеза фосфолипидных соединений и об исследо-вании в ряду мезозамещенных дипиририметиннов, Г. В. Пигулевский и Д. В. Моцкус (Ленинград) — о составе эфирного масла дикой моркови.

Кишиневские химики Г. В. Лазурьевский, Д. П. Попа, И. В. Терентьева, П. А. Вем-бер, А. А. Шамшурин, Ю. М. Ревенко, Б. Н. Кальян и П. Ф. Влад сообщили о работах по химии склареола, о составных частях отходов переработки лаванды и о перспекти-ве использования урсоловой кислоты для синтеза новых соединений с полезными для практики свойствами, о новых алкалоидах из некоторых осок, произрастающих в Мол-давии и т. п.

На заседании секции высокомолекулярных соединений были представлены доклады по синтезу мономеров и полимеров и результаты технологических испытаний.

А. М. Шур и В. И. Спектор привели экспериментальные данные прямого винилиро-вания ацетиленом некоторых кислот, производных фурфурола. С докладом «Смола на основе продуктов конденсации фурфурола и мочевины» выступила С. А. Потневская (Киев). Е. В. Зобов привел данные о возможности использования эпоксидных смол как высококачественного защитного покрытия, физиологически безвредного и долговечного. Я. С. Фельдман, Х. Ш. Харитон и А. М. Шур сообщили результаты работ о получе-нии гипсополимеров, обладающих высокой прочностью; Я. С. Фельдман — о получении древесностружечных плит, пригодных для изготовления пчелиных ульев; Л. Л. Машук и Х. Ш. Харитон — об использовании в известных соотношениях фурфурового спирта и смолы на его основе в качестве модификатора эпоксидных смол, Х. Ш. Харитон — о применении обычной глины в качестве наполнителя каучука.

На заседании секции химической технологии А. Н. Данилович сообщил о разработ-ке способов производства товаров широкого потребления из поролон, Н. И. Лобанов, В. С. Саянов и О. С. Коноваленко — о молдавских известняках как высококачествен-ном сырье для получения осажденного мела, Л. Б. Котлярский и В. В. Коваль — о звуковых и ультразвуковых методах диспергирования и эмульгирования масляных и эмалевых красок, М. А. Кердиваренко и П. К. Мигаль — об исследовании кинетики регенерации минеральных масел молдавской глины Т-1, А. А. Коган — об упрощенном методе переработки вторичного капрона и изготовлении из него изделий с улучшенны-ми физико-механическими свойствами.

На секции истории химии и методики преподавания химии были прочитаны докла-ды: «К 150-летию закона Авогадро» — М. Г. Фаерштейн, «Вязущие растворы и бето-ны сооружений от VI в. до н. э. до середины XIX в. н. э. на территории СССР по данным экспериментального исследования» — И. Л. Значко-Яворский (Ленинград), «К истории термодинамики в России» — С. Н. Кузьменко, «Ознакомление учащихся с ос-новами технологии важнейших пищевых производств в курсе химии школ Молдавии» — А. Г. Кочорва.

* * *

Доклады вызвали оживленный обмен мнениями, о чем свидетельствуют 250 вопро-сов и выступлений.

На заключительном пленарном заседании совещания приняло решение, в котором отметило, что за сравнительно небольшой срок в Молдавии создан ряд крупных вузов, научно-исследовательских институтов и Академия наук МССР, в которых успешно про-водятся работы по различным разделам химии (химии комплексных соединений, химии природных веществ, полярографическому анализу, адсорбции и адсорбции и др.). Эти работы выполняются на современном научном уровне с использованием таких новей-ших методов исследования, как спектральный анализ, включая инфракрасную спектро-скопию и снятие спектров комбинационного рассеяния, хроматография, рентгенострук-

турный анализ, метод электронного парамагнитного резонанса, термогравиметрия, полярография, поляриметрия и др.

Особенно быстрое развитие получила химическая наука в Молдавии после майского (1958 года) Пленума ЦК КПСС. Были созданы Институт химии Молдавского филиала Академии наук СССР, ряд проблемных лабораторий в Кишиневском университете и Проектно-конструкторский технологический институт при Совнархозе МССР.

За этот срок проведены в Кишиневе три Всесоюзных совещания: по химии растительных веществ, по полярографическим методам анализа и по химии комплексных соединений кобальта и никеля. В республике начали работать химические и химизированные предприятия.

Совещание отметило значительный рост работ в республике по химии комплексных соединений и химии природных веществ, по применению методов физико-химического анализа для контроля качества сырья и готовой продукции пищевой промышленности, а также некоторое увеличение числа научных работников, занимающихся общей и прикладной химией.

Вместе с тем совещание отметило, что работы, связанные с ускорением химизации народного хозяйства республики, еще недостаточно быстро развиваются.

Совещание постановило:

1. Призвать всех научных работников-химиков Молдавии установить более тесную связь с промышленностью и сельским хозяйством с тем, чтобы как можно больше научных исследований было направлено на удовлетворение запросов народного хозяйства республики и предприятий, имеющих общесоюзное значение.

2. Считать, что первоочередными задачами научных работников, ведущих исследования в области химии в условиях Молдавии, являются:

Разработка в Молдавии технологических основ производства искусственных и синтетических строительных материалов, минеральных удобрений, микроудобрений, стимуляторов роста растений и сельскохозяйственных животных, химических средств борьбы с вредителями и болезнями растений и консервантов для пищевой промышленности и др.

Обоснование необходимости создать химико-фармацевтическую и парфюмерную промышленность в республике, перерабатывающую растительное сырье и отходы сельскохозяйственного производства.

Активное проведение исследований в области применения в пищевой промышленности современных физико-химических методов контроля производства и автоматизации технологических процессов.

Вынесение на рассмотрение хозяйственных органов предложений о создании новых химических предприятий на базе комплексного использования полезных ископаемых (известняков, глины, гипсов и др.) на основе результатов законченных научно-исследовательских работ.

Проведение исследований химических процессов и разработка новых, более совершенных технологических методов в производстве вина и виноматериалов, консервов, пищевых и эфирных масел, кормовых дрожжей, резино-технических изделий, лаков и красок.

Систематическое изучение химического состава разведанных запасов нефти, природного газа, буровых вод и создание рациональной технологии их переработки с целью получить различные продукты органической химии, йода, брома и др.

Усиление теоретических работ по химии комплексных соединений, биоорганической химии, полярографическому анализу, органическому синтезу, расширение исследований по теории растворов, кристаллохимии, физико-химическому анализу, термодинамике и химической кинетике, применение квантовой механики к разработке вопросов химической связи.

Использование новейших и ультрасовременных методов химического исследования, а также физических методов определения структуры (спектрографического, рентгенографического, парамагнитного резонанса, магнитохимических исследований и т. п.).

Расширение и углубление исследований по синтезу и изучению комплексных и природных соединений, имеющих применение в технике, аналитической химии, биохимии, медицине и др.

Разработка молдавской химической номенклатуры неорганических и органических соединений.

Разработка вопросов методики преподавания химии в средней школе в свете Закона о школе.

Проведение исследований в области истории химии с привлечением более широкого круга ученых Молдавии.

3. Провести Всесоюзное совещание по применению физических методов к исследованию комплексных соединений (Кишинев, 1962 г.) и Совещание по методике преподавания химии в школах Молдавской ССР (Тирасполь, 1962 г.).

Совещание считает целесообразным созыв в Кишиневе научных симпозиумов по узким вопросам химической науки и технологии, развиваемых в республике. Один из первых симпозиумов посвятить физико-химическим методам контроля в винодельческой промышленности.

Второе республиканское совещание по общей и прикладной химии решено созвать в Кишиневе в 1964 г. При составлении программы работы совещания уделить основное внимание химизации народного хозяйства республики и вопросам внедрения результатов химических исследований в промышленность и сельское хозяйство.

Д. Г. Батыр

СОДЕРЖАНИЕ «ИЗВЕСТИИ» №№ 1—12 за 1961 г.

	№	стр.
Г. И. Мецгерюк. О сроках посева дикой моркови в условиях Молдавии	1(79)	3
В. Г. Нестеренко. К вопросу о биологии сиды	1(79)	13
М. В. Буюкли. Формы лаванды, культивируемой в Молдавии	1(79)	23
К. Р. Витко. Динамика содержания воды в листьях некоторых травянистых растений сухой дубравы из пушистого дуба	1(79)	53
Л. П. Николаева. О некоторых новых и редких видах молдавской флоры	1(79)	67
Г. С. Гросул, Р. В. Даниленко. К вопросу об участии волонтеров из Дунайских княжеств в русско-турецкой войне 1806—1812 гг.	2(80)	3
К. П. Крыжановская, Е. М. Руссга. О некоторых формах классовой борьбы западных переселенцев в Бессарабии в первые десятилетия XIX века	2(80)	26
Е. Е. Чертан. Из истории заключения русско-румынской консульской конвенции 1869 г.	2(80)	37
А. Э. Новак. Отклики в Румынии на события 9 января 1905 г. и на арест А. М. Горького	2(80)	55
Е. М. Подградская. Новое исследование о волошской колонизации в Западных Карпатах	2(80)	65
А. К. Мошану. Ценное исследование по истории рабочего класса Румынии	2(80)	71
Ю. В. Аверин и М. Н. Лозан. Материалы о распространении и биологии некоторых новых и малоизвестных для Молдавии видов зверей	3(81)	3
Р. П. Шушло. Круглые черви врановых птиц (Corvidae) центральных районов МССР	3(81)	13
О. Ф. Андрейко. К вопросу о паразитофауне грызунов МССР	3(81)	33
А. И. Давид. Остатки млекопитающих из раскопок палеолитической стоянки «Старые Друнторы»	3(81)	53
Б. В. Верещагин и М. Н. Нарзикулов. Материалы по морфологии и биологии тлей (Homoptera, Aphididae) с магалебской вши	3(81)	61
И. Ф. Слоновский. Испытание фосфоорганических системных препаратов для защиты виноградной лозы от паутинного клеща	3(81)	79
Д. А. Шутов и Н. В. Беляев. Исследование состава аминокислот и углеводов у томатов, испытавших предпосевное охлаждение	4(82)	3
К. Н. Дашкева. Роль антибиотических особенностей растений табаков в их иммунитете к вирусу табачной мозаики	4(82)	17
Г. М. Семенюк. Об усыхании сливовых деревьев в молодом промышленном саду колхоза «Фруктовый Донбасс» Дубоссарского района	4(82)	27
Г. В. Шуцкану. О влиянии почвенных условий на интенсивность фотосинтеза у яблони	4(82)	35
П. А. Цуркан. О ценности некоторых методов извлечения белков вегетативной массы	4(82)	47
А. А. Милько и В. М. Козлов. <i>Psathyrella ampelina</i> Foex et Viala — возбудитель корневой гнили виноградной лозы	4(82)	53
А. А. Милько. Данные по микрофлоре Молдавии с описанием <i>Seriatocystis pidorlichikovi</i> sp. nov.	4(82)	61
П. Х. Кискич и Л. А. Зинковская. Особенности повреждения яблони кровавой тлей (<i>Eriosoma lanigerum</i> Hausm)	4(82)	73

П. В. Советов. К вопросу о правильном освещении понятия «третина» в иммунитетных грамотах Молдавии XV века	5(83)	3
Е. М. Подградская. К вопросу о молдавских товарах, ввозимых во Львов во второй половине XVII века	5(83)	21
И. А. Анцупов. Переселение казенных крестьян из внутренних губерний в Бессарабию	5(83)	31
А. К. Мошану. Борьба рабочего класса Румынии за социальное страхование и демократическое законодательство о труде в 1911—1914 гг.	5(83)	41
В. С. Зеленчук. Материалы к изучению молдавского народного ткачества	5(83)	57
П. П. Бырня. Кут — древний тип сельского поселения на территории Молдавии	5(83)	67
С. Т. Взнуздаев. Подземные воды нижнесарматских и среднесарматских отложений южной части Днестровско-Прутского междуречья в связи с оценкой перспектив нефтегазоносности территории	6(84)	3
С. С. Орлов. Оползневые явления в балке Малая Малина г. Кишинева.	6(84)	16
Б. С. Слюсарь. К истории геологического развития нижнего Припутья Молдавской ССР в сарматском веке	6(84)	24
С. Т. Взнуздаев. Новые данные о подземных водах и тектонических нарушениях кембрийских и рифейских образований Молдавского Приднестровья	6(84)	35
А. И. Симонов и М. И. Жеру. Литология глинистых пород Гулбоцихинского месторождения Молдавской ССР	6(84)	47
В. В. Шнырев. Опыт использования явления фосфоресценции при изучении сарматских известняков южного Припутья МССР	6(84)	69
В. П. Маслов. Водоросли среднесарматских биогермов Молдавии	6(84)	74
В. И. Уткин. Бетоны на основе стеклошлакового вяжущего	6(84)	84
И. А. Крупеников, А. К. Родина, Г. П. Стрижова, А. Ф. Урсу. Черноземы северной половины Молдавии	7(85)	3
А. Ф. Урсу. Особенности почвообразования на коренных породах Сорокской возвышенности	7(85)	24
В. П. Грати, Н. А. Туртуряну. Формы калия и фосфора в слитых черноземах Молдавии	7(85)	33
В. В. Котелев, Е. А. Мехтиева. Зависимость между фосфатазной активностью микрофлоры и содержанием подвижного фосфора в почве	7(85)	41
И. С. Захаров. Распространение целлюлозоразрушающих микроорганизмов в разных почвах Молдавии	7(85)	48
С. Я. Мехтиев. Характеристика почв Молдавии по их биологической активности	7(85)	58
Н. В. Сергеева. Видовой состав бактерий, разрушающих трикальций-фосфат, и их физиологическая активность	7(85)	66
В. И. Сабельникова. Токсичность некоторых почв Молдавии по отношению к азотобактеру	7(85)	72
Ф. М. Гильман. Перспективы развития маслобойной промышленности МССР	8(86)	3
А. А. Гудым. Перестройка управления промышленностью и развитие производства (на примере государственной винодельческой промышленности Молдавской ССР)	8(86)	16
С. И. Кирка. Пути улучшения использования оборудования и производственных площадей в машиностроении и металлообработке МССР	8(86)	30
К. К. Кодряну. Развитие специализации строительных организаций в Молдавской ССР	8(86)	46
С. И. Кирка. О концентрации литейного производства Молдавии.	8(86)	54
П. В. Кожухарь. Об эффективности различных типов камнерезных машин, применяемых на открытых карьерах	8(86)	64
З. В. Янушевич. О партенокарпической форме томатов	9(87)	3
Т. А. Школьниковна. О реакции на длину дня растений зимующего кормового гороха	9(87)	19
М. В. Буюкли. Некоторые биологические особенности и хозяйственная ценность форм лаванды, настоящей в Молдавии	9(87)	26

Б. И. Иванова и Т. А. Шаворская. Результаты испытания некоторых эфиромасличных растений семейства зонтичных	9(87)	45
Б. Г. Холоденко, Н. Л. Шарова, Э. В. Янушевич, Б. И. Иванова. Интродукционная работа Ботанического сада Академии наук Молдавской ССР и ее практические результаты	9(87)	60
Т. С. Гейдеман. О роли злаков в растительности Молдавской ССР	9(87)	71
В. Н. Кононов и В. М. Шаларь. Новые и редкие виды во флоре Молдавии	9(87)	80
Б. Т. Матиенко. Простой способ микроскопического изучения плодов и овощей в полевых условиях	9(87)	85
В. Н. Визигей. Задачи о покрытии и освещении для неограниченных выпуклых фигур	10(88)	3
Е. А. Павлова. О плотности множества густот множеств натуральных чисел	10(88)	10
И. А. Фельдман. Об эффективном решении некоторых интегральных уравнений на прямой и полупрямой	10(88)	16
А. И. Касиян, В. А. Москаленко. Одно приближение в теории квантовых функций Грина	10(88)	27
В. А. Коварский. К теории безызлучательных переходов под действием акустических колебаний	10(88)	33
В. А. Москаленко. Определение числа диаграмм Фейнмана и их классификация	10(88)	41
М. Е. Палистранг. К теории оптических переходов в F-центре	10(88)	48
С. И. Радауцан, В. В. Негрескул, И. А. Мадан. Некоторые твердые растворы на основе нового соединения In_4SbTe_3	10(88)	57
С. И. Радауцан, Р. А. Иванова. Образование твердых растворов на основе сложных соединений типа $A^{IV}B^{VI}C_3$	10(88)	64
С. И. Радауцан, Л. М. Мановец. Электропроводность и термоэдс. некоторых сплавов арсенотеллуридов индия	10(88)	71
С. Д. Ременко. Синтез сложных полупроводниковых веществ с помощью вибрационного перемешивания	10(88)	76
Ю. С. Болрская. Критическое напряжение сдвига дислокаций в кристаллах с решеткой типа NaCl	10(88)	78
И. Д. Самуш. Гониометрическое и рентгенографическое исследование изоморфных диоксиминов трехвалентного кобальта	10(88)	85
Н. А. Горюнова, Н. К. Тахтарева. Образование твердых растворов между антимонидом и арсенидом индия	10(88)	89
И. П. Молодян, С. И. Радауцан, И. А. Мадан. Некоторые структурные и термические исследования соединения In_4SbTe_3	10(88)	91
С. И. Радауцан, Э. И. Гаврилица. Твердые растворы в системе $HgSe-In_2Se_3$	10(88)	95
С. И. Радауцан, И. А. Мадан, Р. А. Иванова. Твердые растворы фосфида-селенидов галлия	10(88)	98
А. Ю. Кон. Об использовании рентгенгонометра для получения марок почернения	10(88)	102
С. В. Соколовский. Конструкция многоарочной плотины для оснований, не гарантирующих минимальную и однородную осадку	11(89)	3
В. В. Сластухин. Некоторые теоретические и натурные исследования ливневого стока и смыва	11(89)	9
В. В. Сластухин. Приближенный расчет нормы стока и наносов малых рек Молдавии	11(89)	20
М. К. Болога. О конвективном теплообмене плоских элементов в солнечных установках	11(89)	25
Н. Н. Романенко, И. М. Эршон, Э. В. Решетько. Электрические параметры и режимы работы электропарников для выращивания рассады ранних овощей в условиях МССР	11(89)	37
Н. Н. Романенко, И. М. Эршон, Э. В. Решетько. Нагревательные элементы в технических резиновых трубах для электрообогрева закрытого и открытого грунта	11(89)	47
Ю. А. Щеглов. Некоторые особенности схем с качественным избиранием для телеуправления участковыми вентиляторными установками	11(89)	52
А. Г. Иващенко. Типовой профиль рек горных и холмистых частей бассейнов Днестра и Прута	11(89)	60
Е. Г. Чикрызова, Ю. С. Ляликов. Полярографическая характеристика комплекса кобальта с триоксиглутаровой кислотой	12(90)	3

Г. А. Попович. Соли кислотриоксиглутаровой кислоты с одно- и двухвалентными металлами	12(90)	10
Б. А. Оргиян, К. Я. Краснолоб. Полуавтоматический полярограф	12(90)	16
Ю. С. Ляликов, И. И. Ватаман, В. М. Ропот. Исследование кривых сила тока — время на ртутной капле	12(90)	21
В. И. Бодю, Ю. С. Ляликов. Переменнотоковая полярография (пульс-полярография) некоторых альдегидов	12(90)	28
Л. А. Альбота, В. В. Сенкевич, Ю. С. Ляликов. Осциллографический полярограф с новым методом синхронизации	12(90)	37
Ю. С. Ляликов, Л. С. Коланская. Анализ микропроб полупроводниковых сплавов на основе индия — сурьмы — теллура	12(90)	47
Ю. С. Ляликов, В. А. Хоменко. Потенциометрическое определение дубильных и красящих веществ в винах	12(90)	56
Х. Ш. Харитон. Глины — полноценные наполнители каучука.	12(90)	64
П. Ф. Влад, Г. В. Лазурьевский. Синтезы на основе склареола. Взаимодействие склареола с трехбромистым фосфором	12(90)	69
Н. В. Гэрбэлэу. Комплексные соединения хрома с тиосемикарбазидом	12(90)	74

Хроника

Республиканское совещание по общей и прикладной химии	12(90)	80
---	--------	----

СОДЕРЖАНИЕ

Е. Г. Чикрызова, Ю. С. Ляликов. Полярнографическая характеристика комплекса кобальта с триоксиглутаровой кислотой	3
Г. А. Попович. Соли ксилотриоксиглутаровой кислоты с одно- и двухвалентными металлами	10
Б. А. Оргиян, К. Я. Краснолоб. Полуавтоматический полярнограф	16
Ю. С. Ляликов, И. И. Ватаман, В. М. Ропот. Исследование кривых сила тока — время на ртутной капле	21
В. И. Бодю, Ю. С. Ляликов. Переменнотоковая полярнография (пульсполярнография) некоторых альдегидов	28
Л. А. Альбота, В. В. Сенкевич, Ю. С. Ляликов. Осциллографический полярнограф с новым методом синхронизации	37
Ю. С. Ляликов, Л. С. Копанская. Анализ микропроб полупроводниковых сплавов на основе индия — сурьмы — теллура	47
Ю. С. Ляликов, В. А. Хоменко. Потенциометрическое определение дубильных и красящих веществ в винах	56
Х. Ш. Харитон. Глины — полноценные наполнители каучука	64
П. Ф. Влад, Г. В. Лазурьевский. Синтезы на основе склареола. Взаимодействие склареола с трехбромистым фосфором	69
Н. В. Гэрбэлзу. Комплексные соединения хрома с тиосемикарбазидом	74

Хроника

Республиканское совещание по общей и прикладной химии	80
Содержание «Известий» №№ 1—12 за 1961 г.	84

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
8	10-я снизу	Ж. неорг. химии, 1	Ж. неорг. химии, 5
24	—	—	Кривые рис. 4 соответствуют подписи под рис. 3, а вые рис. 3 — подписи рис. 4
76	8-я снизу	$[\text{Cr}(\text{thios})_3]\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Cr}(\text{thios})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
79	4-я снизу	$\left[\text{Cr} \left(\begin{array}{c} \text{S} = \text{C} - \text{NH}_2 \\ \swarrow \quad \\ \text{H}_2\text{N} - \text{NH} \end{array} \right) \right]^{3+}$	$\left[\text{Cr} \left(\begin{array}{c} \text{S} = \text{C} - \text{NH}_2 \\ \swarrow \quad \\ \text{H}_2\text{N} - \text{NH} \end{array} \right) \right]_3$

Известия № 12(90)

ИЗВЕСТИЯ

Академии наук Молдавской ССР
№ 12 (90), 1961 г.

* * *

Редактор В. Г. Чаинская

Художественный редактор В. Л. Пленцовский

Технический редактор М. М. Ледвич

Корректоры Д. А. Владимирская-Шехтер и Б. Г. Сыров

Сдано в набор 1.XII 1961 г.

Подписано к печати 5.III 1962 г.

Формат бумаги 70×108¹/₁₆. Печ. л. 5,5. Бум. л. 2,75. Уч.-изд. л. 5,76.

АБ01685.

Тираж 500 экз.

Зак. № 1716.

Цена 45 коп.

Издательство «Штиинца» Академии наук МССР, Кишинев, проспект Ленина, 1

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