

БУЛЕТИНУЛ
АКАДЕМИЕЙ ДЕ ШТИИНЦЕ
А РСС МОЛДОВЕНЕШТЬ



ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК МОЛДАВСКОЙ ССР



Бухарин и Ленин

БУЛЕТИНУЛ
АКАДЕМИЕЙ ДЕ ШТИИНЦЕ
А РСС МОЛДОВЕНЕШТЬ

ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК МОЛДАВСКОЙ ССР

№ 9

Серия биологических и химических наук

Редакционная коллегия

Академики АН МССР Я. С. Гросул (главный редактор), А. А. Спасский (зам. главного редактора), А. В. Аблов и Ю. С. Ляликов (редактор выпуска), доктор физико-математических наук И. Б. Берсукер, кандидаты химических наук Н. И. Лобанов и И. В. Терентьева; кандидаты химических наук А. А. Шапиурин и В. Н. Шафранский (ответственные за выпуск)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ МО И СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ТРАНСВЛИЯНИЯ Cl^- , Br^- , J^- ИЗ ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ ПЛАТИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ

Известно, что в ряду трансвлияния, установленном И. И. Черняевым [1], галогены располагаются в следующем порядке: $Cl^- < Br^- < J^-$. Качественная теория π -связи Чатта-Оргела [2] удовлетворительно объясняет эффект трансвлияния оттягиванием электронного облака с d_{π} -орбит центрального иона на пустые π -орбиты таких лигандов, как PR_3 , C_2H_4 , CN^- . В случае же электроотрицательных Cl^- , Br^- , J^- , не имеющих пустых π -орбит, как показал И. Б. Берсукер, необходимо учесть увеличение π -акцепторных свойств с увеличением σ -донорных свойств лигандов [3]. Количественное подтверждение этой теории и сравнение трансвлияния у различных лигандов можно искать при расчете плотности электронного заряда на атомах и связях в схеме молекулярных орбит. Такая попытка была сделана нами в рамках «полуэмпирического» метода МО-ЛКАО в форме, данной Вольфсбергом-Гельмгольцем [4] ($B-\Gamma$). Этот метод, как показали многие исследования, дает неплохие результаты при расчете максимумов поглощения в видимой и ультрафиолетовой области спектра.

Но при этом надо отметить следующие обстоятельства:

1) При некоторой данной картине МО из имеющегося набора разрешенных дипольных переходов всегда можно подобрать подходящие к эксперименту переходы, так что интерпретация спектра получается неоднозначной.

2) При «хорошем» расположении нескольких энергетических уровней, необходимых для объяснения спектра, остальные энергетические уровни не могут быть сравнены с опытом.

3) Небольшая ошибка в определении энергии при приближенном решении уравнения Шредингера ведет к гораздо большей ошибке в определении волновой функции (коэффициентов МО), а следовательно, к грубому определению заряда на атомных орбитах.

Отсюда следует, что если преследовать цель теоретического расчета распределения заряда, то необходимо однозначно и наиболее точно вычислить энергии МО.

Основным недостатком метода $B-\Gamma$ является то, что при решении секулярного уравнения $(H_{ij} - S_{ij}E) = 0$ (1) недиагональные матричные элементы H_{ij} полагаются пропорциональными интегралам перекрытия S_{ij} и некоторой средней энергии с коэффициентами пропорциональности F_s , F_x , являющимися, вообще говоря, произвольными.

п 58737

Поэтому в рамках этого метода можно точно определить заряд лишь на тех орбитах, которые участвуют в сравнении с опытом. Рассмотрим, например, как из спектров комплексов $[PtCl_4]^{2-}$, $[PtBr_4]^{2-}$, $[PtI_4]^{2-}$ можно получить неизвестные параметры F_π , F_π и определить плотность заряда на d_π — p_π орбитах центрального иона и лиганда. Возьмем сначала спектр $[PtCl_4]^{2-}$ в растворе, который исследовался и обсуждался во многих работах [6—15]. Он состоит из следующих полос: I 18000 cm^{-1} , II 21000 cm^{-1} , III 25500 cm^{-1} , IV 30200 cm^{-1} , V 37600 cm^{-1} , VI 43100 cm^{-1} и VII 46000 cm^{-1} . I, V и VI пики являются относительно слабыми, и все авторы относят их к запрещенным по спину переходам. II и IV пики относят к $d-d$ -переходам (кроме Йергенсена, который II пик также рассматривает как синглет-триплетный переход), VII пик рассматривается как полоса переноса заряда. В отличие от других авторов [6—14], Мартин и Ленард [15] исследовали спектр $[PtCl_4]^{2-}$ в поляризованном свете и смогли прийти к однозначному расположению d -уровней комплекса, а именно:

$$d_{x^2-y^2} > d_{z^2} > d_{xy} > d_{xz}, d_{yz}.$$

Оставляя в стороне запрещенные по спину полосы, изобразим для наглядности картину переходов (рис. 1, а):

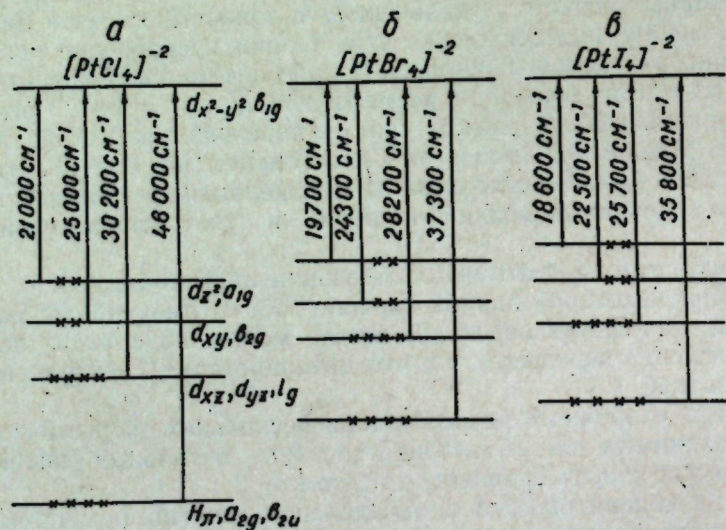


Рис. 1

Орбиты e_g и b_{2g} можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned} \psi(e_g)_1 &= c_1(d_{x_2}) + c_2 \left[\frac{1}{\sqrt{2}}(y_3 - y_1) \right], \\ \psi(e_g)_2 &= c_1(d_{y_2}) + c_2 \left[\frac{1}{\sqrt{2}}(y_2 - y_4) \right], \\ \psi(b_{2g}) &= c_1^1(d_{xy}) + c_2^1 \left[\frac{1}{2}(x_1 - x_2 + x_3 - x_4) \right], \end{aligned} \quad (2)$$

где вторые слагаемые сумм представляют собой линейные комбинации p_π орбит лигандов, а

$$\begin{aligned} c_1^2 + c_2^2 + 2S_{12}c_1c_2 &= 1 \\ c_2^{12} + c_2^{12} + 2S_{12}'c_1^1c_2^1 &= 1 \end{aligned} \quad (3)$$

— условия нормировки. Соответствующие секулярные уравнения будут:

$$(e_g) \begin{vmatrix} H_{ddpt} - \epsilon; \sqrt{2}S_{12} \left[F_\pi \frac{H_{dd} + H_\pi}{2} - \epsilon \right] \\ \sqrt{2}S_{12}' \left[F_\pi \frac{H_{dd} + H_\pi}{2} - \epsilon \right]; H_{\pi cl} - \epsilon \end{vmatrix} = 0$$

$$(b_{2g}) \begin{vmatrix} H_{ddpt} - \epsilon; 2S_{12}' \left[F_\pi \frac{H_{dd} + H_\pi}{2} - \epsilon \right] \\ 2S_{12} \left[F_\pi \frac{H_{dd} + H_\pi}{2} - \epsilon \right]; H_{\pi cl} - \epsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (4-5)$$

Большой корень уравнения (4) должен совпадать с 4-м уровнем, большой корень уравнения (5) — с 3-м уровнем, а $H_{\pi cl}$ — с 5-м уровнем (рис. 1, а). Из системы (4—5) можно определить два параметра, например F_π и H_π . Так как согласно принципу электронейтральности Полинга, центральный ион имеет заряд, близкий к нулю, то можно взять в качестве $-H_{dd}(Pt)$ среднее значение потенциала ионизации валентного состояния конфигурации нейтральной $Pt(II)$ из таблиц Мур [16], равное $-93,632 \text{ см}^{-1}$ или $-11,61 \text{ эв}$. Интеграл перекрывания $S_{12} = S(3p\pi_{cl}, 5d\pi_{pt})$ на слейтеровских орбитах равен 0,161. Решая систему (4—5), получим $F_\pi = 1,291$; $H_{\pi cl} = -12,94 \text{ эв}$. Если сравнить последнее значение с отрицательным значением потенциала ионизации HCl , равным $-12,90 \text{ эв}$ [17], которое часто принимается в качестве исходного в расчетах (так называемый гидридный метод), то можно видеть, что согласно получается неплохим. Однако величина F_π получается несколько ниже, чем обычное значение, равное 2. Если теперь подставить в (4—5) параметры F_π , H_π , то можно получить и низшие уровни e_g и b_{2g} , а затем вычислить с помощью (3) коэффициенты МО c_1 , c_2 , c_1^1 , c_2^1 и плотность заряда на центральном ионе и лигандах по формулам:

$$\begin{aligned} \rho(e_g)_{Pt} &= 4(c_1^2 + c_2^2 + c_1c_2S_{12}); & \rho(b_{2g})_{Pt} &= 2(c_1^{12} + c_2^{12} + c_1^1c_2^1S_{12}'); \\ \rho(e_g)_{Cl} &= 4 - \rho(e_g)_{Pt}; & \rho(b_{2g})_{Cl} &= 2 - \rho(b_{2g})_{Pt}; \end{aligned} \quad (6)$$

Численные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

| Комплекс | Г | | $(e_g)_1$ | $(e_g)_2$ | $(b_{2g})_1$ | $(b_{2g})_2$ |
|------------------------|------------------------|--------|-----------|-----------|--------------|--------------|
| | ϵ | ρ | | | | |
| $[\text{PtCl}_4]^{-2}$ | ϵ (эв) | | -13,10 | -10,98 | -13,13 | -10,40 |
| | $\rho_{\text{Pt}}(e)$ | | 0,787 | 3,276 | 0,602 | 1,272 |
| | $\rho_{\text{Cl}}(e)$ | | 3,213 | 0,724 | 1,398 | 0,728 |
| $[\text{PtBr}_4]^{-2}$ | ϵ (эв) | | -12,59 | -10,95 | -12,81 | -10,47 |
| | $\rho_{\text{Pt}}(e)$ | | 0,235 | 2,460 | 0,703 | 1,191 |
| | $\rho_{\text{Br}}(e)$ | | 3,765 | 1,540 | 1,297 | 0,809 |
| $[\text{PtI}_4]^{-2}$ | ϵ (эв) | | -12,68 | -11,32 | -12,60 | -10,92 |
| | $\rho_{\text{I}}(e)$ | | -0,110 | 3,214 | -0,190 | 1,279 |
| | $\rho_{\text{I}_2}(e)$ | | 4,110 | 0,786 | 2,190 | 0,721 |

Общий заряд на орбитах p_z 4 лигандов Cl равен 6,063 e , а на каждом лиганде 1516 e . Таким же образом можно попытаться из секулярных уравнений для a_{1g} и b_{1g} найти F_s и H_s . Однако оказывается, что в этом случае не существует общего решения этих уравнений, но при данном H_s получается два значения F_s , соответствующих S -орбите и d_{z^2} -орбите Pt. Неопределенными все же остаются параметры F_s и F_π для других орбит a_{2g} , e_u . При подстановке в МО для a_{2g} и e_u значений $F_s(b_{1g})$ и $F_\pi(e_g)$ заряд на центральном ионе Pt получается порядка +2. Таким образом, расчет показывает, что не могут существовать одинаковые параметры F_s, F_π для всех орбит и что можно доверять только значению F_π для $d_\pi - p_\pi$ -орбит, то есть что наиболее точная плотность заряда получается только на $d_\pi - p_\pi$ -орбитах.

Аналогично для спектра $(\text{PtBr}_4)^{-2}$ [13] можно найти картину уровней, изображенную на рис. 1,б. Подставляя в секулярные уравнения сходные с (4-5), значения $H_{d_{\text{Pt}}} = -11,61$ эв и $S(4p_{\text{Br}}, 5d_{\text{Pt}}) = 0,107$ получим: $F_\pi = 1,407$, $H_{\pi_{\text{Br}}} = -12,08$ эв. Здесь снова видно хорошее

совпадение с отрицательным значением потенциала ионизации HBr , равным $-12,10$ эв [17]. Результаты вычислений плотности заряда на Br^- приведены также в таблице. Общая плотность заряда на 4 лигандах Br равна 7,411 e , а на каждом Br она равна 1,852 e .

Спектр $[\text{PtI}_4]^{2-}$ в растворе [9] содержит следующие полосы: I 16200 cm^{-1} , II 18600 cm^{-1} , III 22500 cm^{-1} , IV 25700 cm^{-1} , V 30800 cm^{-1} , VI 35800 cm^{-1} . Будем считать, что I и V пики относятся к синглет-триплетным переходам, VI пик соответствует полосе переноса заряда, а II, III и IV — к $d_\pi \rightarrow d_\pi$ -переходам; индуцированным нечетными колебаниями. Тогда получится картина, изображенная на рис. 1,в. Снова решая систему секулярных уравнений, сходную с (4-5), при $H_{d_{\text{Pt}}} = -11,61$ эв и $S(5p_{\text{I}}, 5d_{\text{Pt}}) = -0,265$, найдем, что $H_{\pi_{\text{I}}} = -12,57$ эв и $F_\pi = +1,072$. По этим данным

рассчитаем плотность заряда на лигандах I, которая приведена в таблице. Общая плотность заряда на 4I получается = 7,807 e , а на каждом лиганде $J = 1,952 e$.

Сравним теперь плотность заряда на лигандах Cl^- , Br^- , I^- $\rho_{\text{Cl}^-} = 1,516 e$; $\rho_{\text{Br}^-} = 1,852 e$; $\rho_{\text{I}^-} = 1,952 e$. Мы видим, что чем большую долю электронного заряда способен оттянуть на свою p_z орбиту данный лиганд, тем он большим обладает трансвлинием. Этот результат можно рассматривать как количественное подтверждение роли π связи в происхождении трансвлиния.

Автор пользуется случаем поблагодарить академика АН МССР А. В. Аблова и доктора физико-математических наук И. Б. Берсукара за ценные обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Черняев. Изв. сектора Платины 4, 243, (1926).
2. J. Chatt, L. E. Orgel, J. Inorg. Nucl. Chem., 2, 137, (1956).
3. И. Б. Берсукар. ЖНХ, 9, 36, (1954).
4. M. Wolfsberg, L. Helmholtz, J. Chem. Phys., 20, 837, (1952).
5. R. F. Fenske. Inorg. Chem., 4, 33, (1965).
6. R. Samuel, M. Uddin. Trans. Faraday Soc., 31, 423, (1935).
7. А. В. Бабаева. ДАН, 406, 61, (1943).
8. A. J. Cohen, N. Davidson, J. Am. Chem. Soc., 73, 1955, (1951).
9. C. R. Jørgensen. Absorption Spectra, Perg. Press, (1962).
10. J. Chatt, S. A. Gamlen, L. E. Orgel, J. Chem. Soc., 486, (1958).
11. S. Kida. Bull. Chem. Soc. Japan., 33, 587, (1960).
12. G. P. Pearson, H. B. Gray, F. Basolo. J. Am. Chem. Soc., 85, 787, (1963).
13. H. B. Gray, C. J. Ballhausen. J. Am. Chem. Soc., 85, 260, (1963).
14. R. F. Fenske, D. S. Martin, K. Ruedenberg. Inorg. Chem., 3, 1368, (1964).
15. D. S. Martin, C. A. Lenhardt. Inorg. Chem., 3, 1368, (1964).
16. C. Moore. Atomic Energy Levels, Nat. Bur. of St., circ. 467, VIII, (1958).
17. Ириберг. Спектры и строение двухатомных молекул. (1949).

БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В НЕЗАПОЛНЕННЫХ d-ОБОЛОЧКАХ ПРИМЕСНЫХ ИОНОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА

Введение

Теория кристаллического поля, основы которой заложены в классических работах Ван-Флека [1], позволила объяснить широкий класс оптических и магнитных свойств комплексов и локальных центров. Однако ряд физических явлений, связанных с динамическими взаимодействиями, естественно, не получил объяснения. К таким явлениям относится появление широких оптических полос, имеющих электронно-колебательную структуру, температурный сдвиг и уширение бесфононных линий, возможность нерезонансной миграции энергии (например, в хелатных системах) и, наконец, безызлучательные переходы, приводящие к гашению люминесценции и в ряде случаев определяющие ее квантовый выход.

Наиболее простой случай квантового перехода с участием одного фонона (например, в парамагнитной спин-решеточной релаксации) исследован Ван-Флеком [2]; теория процессов (оптических и безызлучательных) с участием большого числа квантов колебаний кристаллической решетки или комплекса построена в работах Пекара, Кривоглаза, Перлина, Коварского [3].

Работа лазерных систем почти всегда связана с переходами, в которых меняется спиновое состояние электронной оболочки и одновременно генерируется большое число колебательных квантов. Обсуждению механизма такого многофононного спин-решеточного перехода посвящены работы [4,5]. В работе [5] вычисляется вероятность интеркомбинационного безызлучательного перехода с уровня накачки ${}^4T_{2g}({}^4F)$ рубинового лазера на уровень ${}^2T_{1g}({}^2G, {}^2H)$, которая определяет скорость заселения метастабильного состояния 2E_g . Учет спин-орбитального взаимодействия в качестве оператора возмущения снимает спиновый запрет с упомянутого перехода, а учет взаимодействия локализованных оптических электронов иона Cr^{3+} с акустическими колебаниями кристаллической решетки в адиабатическом приближении создает возможность многофононного процесса уже в первом порядке теории возмущений. В цитируемой работе [5] пренебрегается малым вкладом оптических колебаний решетки в параметры, определяющие вероятность безызлучательного перехода. Такое приближение оказывается вполне обоснованным, когда в переходе участвует сравнительно небольшое число фононов p (как, например, в случае релаксации ${}^4T_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^2T_{1g}({}^2G, {}^2H)$, где $p \cong 4-5$ [5, 6]).

Когда переход сопровождается выделением (поглощением) гораздо большего числа фононов, учет даже слабого взаимодействия с оптическими колебаниями может оказаться важным. Последнее обстоятельство связано, во-первых, с увеличением числа возможных каналов распада электронного состояния с участием фононов и, во-вторых, с уменьшением общего числа участвующих в процессе квантов колебаний при включении в гамильтониан взаимодействия с более энергичными оптическими фононами.

Отметим в этой связи, что, как показано в работе [5], обычно наиболее вероятными оказываются процессы с одновременным изменением колебательного состояния различных ветвей колебаний решетки. В настоящей работе учитывается взаимодействие электронов незаполненной оболочки локального центра с оптическими колебаниями¹ кристалла с целью расчета вероятности многофононного безызлучательного перехода ${}^4T_{1g}({}^4F, {}^4P) \rightarrow {}^2T_{1g}({}^2G, {}^2H)$ в ионе Cr^{3+} в рубине. Такой релаксационный переход происходит при работе рубинового лазера после оптической накачки ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ (Y — полоса поглощения).

I. Волновые функции электронно-колебательной системы

Поведение примесно-фононной системы описывается уравнением Шредингера

$$[\hat{H}_0(\vec{r}) + \hat{V}_{cr} + \hat{H}(q_i) + \hat{H}(q_x) + \hat{H}_{int}(\vec{r}, q)] \Psi(\vec{r}, q) = \mathcal{E} \Psi(\vec{r}, q), \quad (1)$$

где $\hat{H}_0(\vec{r}) + \hat{V}_{cr}$ — гамильтониан электронов незаполненной оболочки в поле атомного остатка и эффективном статическом кристаллическом поле. $\hat{H}(q_i)$ и $\hat{H}(q_x)$ — операторы свободных акустических и оптических колебаний кристалла, $\hat{H}_{int}(\vec{r}, q)$ — взаимодействие оптических электронов со всеми ветвями колебаний решетки. Предполагая, что указанное взаимодействие является результатом модуляции внутрискристаллического поля тепловыми колебаниями решетки, разложим смещения ионов первой координационной сферы по нормальным модам кристалла. Тогда в линейном приближении

$$\hat{H}_{int} = \sum_{\alpha} V_{\alpha}(\vec{r}) Q_{\alpha} \quad (2)$$

$$Q_{\alpha} = \sum_{\vec{r}, s} a_{\alpha}^{(s)} q_{1s} + \sum_{x, \alpha} a_{\alpha}^{(x)} q_{x\alpha} \quad (3)$$

Волновые функции $\Psi(\vec{r}, q)$ будем искать в виде разложения $\sum_j \psi_j(\vec{r}, q) F_j(q)$ по решениям электронного уравнения

$$[\hat{H}_0(\vec{r}) + \hat{V}_c(\vec{r}) + \hat{H}_{int}(\vec{r}, q)] \psi(\vec{r}, q) = E(q) \psi(\vec{r}, q) \quad (4)$$

¹ Необходимость учета оптических колебаний отмечена Ю. Е. Перлиным.

Тогда для колебательных компонент F_j получается система дифференциальных уравнений:

$$\int \psi_i^*(\vec{r}, q) \hat{H} \Psi(\vec{r}, q) d\vec{r} = \mathcal{E} F_i(q). \quad (5)$$

Для описания вырожденных (в не искаженных электронноядерным взаимодействием \hat{H}_{int} конфигурациях) электронных состояний в написанной выше суперпозиции достаточно удержать функции, образующие базис только одного неприводимого представления группы симметрии гамильтониана $\hat{H}_0(\vec{r}) + \hat{V}_c$. В целях дальнейшего упрощения задачи мы опустим в операторе электронно-фононного взаимодействия члены с Q_4, Q_5, Q_6 (тригональные колебания). Эти колебания, как показывают расчеты [5, 6], взаимодействуют с электронной оболочкой гораздо слабее, чем тетрагональные (Q_2 и Q_3) и полностью симметричные (Q_1)².

Если теперь воспользоваться линейным приближением при разложении электронных волновых функций по нормальным координатам кристалла, нетрудно представить систему (5) в следующем виде:

$$\left[E_\alpha(q) + \sum_{\vec{\lambda}, p} \hat{H}(q_{\vec{\lambda}p}) \right] F_\alpha(q) + \frac{1}{M} \sum_{\beta \neq \alpha} W_{\lambda}^{\alpha\beta} \hat{P}_\lambda F_\beta(q_\lambda) = \mathcal{E} F_\alpha(q), \quad (6)$$

где

$$W_{\lambda}^{ij} = \int \psi_i^* \hat{P}_\lambda \psi_j d\vec{r}; \quad \lambda = \bar{x}, f.$$

(Здесь и в дальнейшем $\sum_{\vec{\lambda}, p} \dots \equiv \sum_{\vec{\lambda}} \dots + \sum_{\vec{p}} \dots$).

Для трехкратно вырожденных электронных термов T_{1g} энергию в первом приближении по тетрагональным смещениям можно представить в виде линейной функции нормальных координат:

$$E_{1,2}(q) = E_T^{(0)} + \sum_{\vec{\lambda}, p} (\mu a_{1\lambda}^{(p)} \pm \sqrt{3} \tau a_{2\lambda}^{(p)} + \tau a_{3\lambda}^{(p)}) q_{\vec{\lambda}p}$$

$$E_3(q) = E_T^{(0)} + \sum_{\vec{\lambda}, p} (\mu a_{1\lambda}^{(p)} - 2\tau a_{3\lambda}^{(p)}) q_{\vec{\lambda}p}. \quad (7)$$

Существенно отметить, что правильные волновые функции нулевого приближения, отвечающие этим решениям, вообще не зависят от нормальных координат (в системе отсутствует „внутренняя неадиабатичность“). Это позволяет, не совершая значительной ошибки, опустить в уравнении (6) члены, осуществляющие взаимосвязь функций $F_\alpha(q)$, т. е. описывать состояние системы колебательными функциями гармонического движения².

Полные волновые функции кристалла с примесным ионом в указанном приближении можно записать так:

$$\Psi_\alpha(T) = \psi_\alpha^T(\vec{r}) \prod_{f,s} \Phi_{N_{fs}}(q_{fs} - q_{fs}^{(s)}(T)) \prod_{\vec{\lambda}, p} \Phi_{n_{\lambda p}}(q_{\lambda p} - q_{\lambda p}^{(s)}(T)). \quad (8)$$

² При этом, разумеется, не следует забывать, что взаимодействие с тригональными колебаниями действительно пренебрежимо мало, если глубина минимумов адиабатического потенциала достаточно велика (гораздо больше дебаевского кванта $\hbar\omega_D$ [7]. В этом случае мало так называемое инверсионное расщепление, и в рассматриваемой задаче его можно не учитывать.

$q_{\lambda\alpha}^{(p)}(T)$ — набор значений нормальных координат, минимизирующих адиабатический потенциал. Волновые функции ${}^2T_{1g}$ -терма приведены в работе [5]. По данным Лоу [8], функции ${}^4T_{1g}({}^4P, {}^4F)$ представляют собой следующую суперпозицию:

$$\psi_I = p_1 \left[\sqrt{\frac{6}{4}}/31 \frac{3}{2} S_z > + \sqrt{\frac{10}{4}}/3 - 3 \frac{3}{2} S_z > \right] + p_2/11 \frac{3}{2} S_z >$$

$$\psi_{II} = p_1 \left[\sqrt{\frac{6}{4}}/3 - 1 \frac{3}{2} S_z > + \sqrt{\frac{10}{4}}/33 \frac{3}{2} S_z > \right] + p_2/1 - 1 \frac{3}{2} S_z > \quad (9)$$

$$\psi_{III} = p_1/30 \frac{3}{2} S_z > - p_2/10 \frac{3}{2} S_z >$$

$$p_1 \cong \sqrt{0,5}; \quad p_2 \cong \sqrt{0,45}.$$

2. Вероятности переходов

Вероятность за единицу времени многофононного безызлучательного перехода $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_2$ запишем в виде:

$$W = \frac{2\pi}{(2S_z + 1)g_x \hbar} \times$$

$$\times Av(N_f n_x) \sum_{N'_f, n'_x} \sum_{\alpha=1}^{g_x} \sum_{\alpha'=1}^{g_x} | \langle \psi_{\Gamma_2}^{\alpha'}(r) | \hat{H}_{LS} | \psi_{\Gamma_1}^{\alpha}(r) \rangle |^2 \times$$

$$\times \prod_{f,s} \prod_{x,\sigma} (S_{N'_{fs} N_{fs}}^{\alpha\alpha'})^2 (S_{n'_{x\sigma} n_{x\sigma}})^2 \delta [I_{x'} - I_x +$$

$$+ \sum_{f,s} \hbar\omega_{fs} (N'_{fs} - N_{fs}) + \sum_{k,\sigma} \hbar\omega_{k\sigma} (n'_{k\sigma} - n_{k\sigma})]. \quad (10)$$

Операция $Av(N, n)$ означает усреднение по числам заполнения фононного поля кристалла в начальном состоянии, которое предполагается термодинамически равновесным. Штрихами отмечены квантовые числа конечного (электронного — S'_z, α' и колебательного — $N'_{fs}, n'_{k\sigma}$ состояний). По ним проводится суммирование (g_x, g_x' — кратности орбитального вырождения).

$$S_{N'_{fs} N_{fs}}^{\alpha\alpha'} = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_{N_{fs}}(q_{fs} - q_{fs}^{(s)}(\Gamma_1)) \Phi_{N'_{fs}}(q_{fs} - q_{fs}^{(s)}(\Gamma_2)),$$

$$S_{n'_{k\sigma} n_{k\sigma}}^{\alpha\alpha'} = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_{n_{k\sigma}}(q_{k\sigma} - q_{k\sigma}^{(s)}(\Gamma_1)) \Phi_{n'_{k\sigma}}(q_{k\sigma} - q_{k\sigma}^{(s)}(\Gamma_2)) \quad (11)$$

(штрихованные величины относятся к конечному состоянию).

$$I_\alpha = E_\alpha^{(0)} - \Delta E_\alpha(T)$$

$$\Delta E_\alpha = \frac{M}{2} \sum_{\vec{\lambda}, p} \omega_{\lambda p}^2 [q_{\lambda\alpha}^{(p)}(T)]^2.$$

Нетрудно показать, что равновесные конфигурации кристалла энергетически эквивалентны, так что:

$$\Delta E_1 = \Delta E_2 = \Delta E_3 \equiv \Delta E(T) = \frac{2\pi}{M} \left\{ \sum_{\lambda} \mu^2 \left[\frac{a_i(\xi_{\lambda})}{\omega_{i\lambda}^2} + \frac{2a_j(\xi_{\lambda})}{\omega_{j\lambda}^2} \right] + \sum_{\lambda} 4\tau^2 \left[\frac{b_i(\xi_{\lambda})}{\omega_{i\lambda}} + \frac{2b_j(\xi_{\lambda})}{\omega_{j\lambda}^2} \right] \right\}. \quad (12)$$

$$a_i(\xi_{\lambda}) = \frac{1}{8} \sqrt{\frac{\pi}{\xi_{\lambda}}} \left[I_{1/2}(2\xi_{\lambda}) + \frac{1}{2\xi_{\lambda}} I_{3/2}(2\xi_{\lambda}) - I_{1/2}(2\xi_{\lambda}) + 4\sqrt{2} I_{1/2}(\sqrt{2}\xi_{\lambda}) + \frac{4}{3} \sqrt{\frac{\xi_{\lambda}}{\pi}} b_i(\xi_{\lambda}) = \frac{1}{8} \sqrt{\frac{\pi}{\xi_{\lambda}}} \right.$$

$$\left. \left[I_{1/2}(2\xi_{\lambda}) + \frac{1}{2\xi_{\lambda}} I_{3/2}(2\xi_{\lambda}) - I_{1/2}(2\xi_{\lambda}) - 2\sqrt{2} I_{1/2}(\sqrt{2}\xi_{\lambda}) + \frac{4}{3} \sqrt{\frac{\xi_{\lambda}}{\pi}} \right] \quad (13)$$

$$a_j(\xi_{\lambda}) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{2V^2\xi_{\lambda}}} \left[-\frac{1}{4\sqrt{2\xi_{\lambda}}} I_{1/2}(2\xi_{\lambda}) - \frac{3}{V^2\xi_{\lambda}} I_{1/2}(\sqrt{2}\xi_{\lambda}) + I_{1/2}(\sqrt{2}\xi_{\lambda}) - I_{1/2}(V^2\xi_{\lambda}) + \frac{2}{3} \sqrt{\frac{2V^2\xi_{\lambda}}{\pi}} \right]$$

$$b_j(\xi_{\lambda}) = \frac{1}{8} \sqrt{\frac{\pi}{2V^2\xi_{\lambda}}} \left[-\frac{V^2}{\xi_{\lambda}} I_{1/2}(2\xi_{\lambda}) + \frac{3}{V^2\xi_{\lambda}} I_{1/2}(\sqrt{2}\xi_{\lambda}) - I_{1/2}(V^2\xi_{\lambda}) + I_{1/2}(V^2\xi_{\lambda}) + \frac{4}{3} \sqrt{\frac{2V^2\xi_{\lambda}}{2}} \right]$$

($I_{\nu+\frac{1}{2}}$ — функция Бесселя).

Предполагая линейный закон дисперсии акустических колебаний $\omega_{fs} = v_s f$ (дебаевское приближение) и пренебрегая дисперсией оптических колебаний $\omega_{\lambda\sigma} = \omega_0$ (эйнштейновская модель), можно получить следующее выражение:

$$\Delta E = \frac{9(D_0)^2}{4\pi d v_i^2 R^3} \left\{ \mu_0^2 \left[G_1 - \sqrt{2} G_2 + 2\tau^2 \left(G_3 + \frac{1}{\sqrt{2}} G_2 \right) + 4\tau_0^2 \left[G_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} G_2 + 2\tau^2 G_3 - \frac{1}{2\sqrt{2}} G_2 \right] + \mu_0^2 \frac{v_i^2 z}{4\omega_{0i} R} \left[L_1 - 4\sqrt{2} L_2 + 2\xi^2 (L_3 + 2\sqrt{2} L_2) \right] + 4\tau_0^2 \frac{v_i^2 z}{4\omega_{0i}^2 R} \left[L_1 + 2\sqrt{2} L_2 + 2\xi^2 (L_3 - \sqrt{2} L_2) \right] \right\},$$

где z — число продольных ветвей оптических колебаний кристалла, $Dq = \frac{ee^* r^4}{6R^5}$ — параметр кристаллического поля (e^* — эффективный за-

ряд иона первой, координационной сферы, R — расстояние от иона Cr^{3+} до ближайшего кислорода, \bar{r}^4 — среднее значение r^4 для примесного иона), v_l и v_t — скорость продольного и поперечного звука в кристалле, ω_{0l} и ω_{0t} — некоторые эффективные частоты продольных и поперечных ветвей оптических колебаний, μ_0 , τ_0 — безразмерные матричные элементы:

$$\mu_0 = \frac{\mu R^6}{ee^* \bar{r}^4}, \quad \tau_0 = \frac{\tau R^6}{ee^* \bar{r}^4}$$

$$G_1 = -\frac{\sin 2\xi_D}{2\xi_D} + \frac{\cos 2\xi_D}{2\xi_D} + \frac{2}{3} \xi_D,$$

$$G_2 = \frac{3 \sin \sqrt{2}\xi_D}{2\xi_D^2} - \text{Si}(\sqrt{2}\xi_D) - \frac{3 \cos \sqrt{2}\xi_D}{\sqrt{2}\xi_D}, \quad (14)$$

$$G_3 = \frac{\sin 2\xi_D}{4\xi_D^2} - \frac{\cos 2\xi_D}{4\xi_D} - \frac{1}{2} \text{Si}(2\xi_D) + \frac{2}{3} \xi_D;$$

$$L_1 = 2\text{Si}(2\xi_D) + 2\xi_D \cos 2\xi_D - 3 \sin 2\xi_D + \frac{8}{9} \xi_D^3,$$

$$L_2 = -3 \text{Si}(\sqrt{2}\xi_D) - \sqrt{2} \cos \sqrt{2}\xi_D + 4 \sin \sqrt{2}\xi_D,$$

$$L_3 = -\text{Si}(2\xi_D) + \sin 2\xi_D + \frac{8}{9} \xi_D^3. \quad (15)$$

$$\xi = \frac{\omega_{0l}}{\omega_{0t}},$$

d — плотность кристалла.

Переходя к интегральному представлению δ -функции и выполняя усреднение и суммирование по фоновым числам заполнения в формуле (10) методами теории многофононных процессов [9], получаем:

$$W = \frac{1}{(2s_z+1)g_{\alpha} \hbar^2} \sum_{\alpha, \alpha'} \sum_{s_z^1, s_z^2} |V_{\alpha\alpha'}^{s_z^1 s_z^2}|^2 \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-i\Omega_0 t) I_{\alpha\alpha'}(t) dt. \quad (16)$$

После преобразований, совершенно аналогичных выполненным в работе [5], формула (13) принимает вид:

$$W = \sum_{n=1}^2 M_n \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-i\Omega_0 t) I_n(t) dt, \quad (17)$$

$$\text{где } M_1 = \frac{1}{(2S_z+1)g_{\alpha} \hbar^2} (M_{11} + M_{13} + M_{31} + M_{23} + M_{32} + M_{22}), \quad (18)$$

$$M_2 = \frac{1}{(2S_z+1)g_{\alpha} \hbar^2} (M_{12} + M_{21} + M_{33}),$$

$$M_{\alpha\alpha'} = \sum_{s_z^1, s_z^2} |V_{\alpha\alpha'}^{s_z^1 s_z^2}|^2$$

$$I_n(t) = \exp \left\{ -\frac{1}{2M\hbar} \sum_{\lambda, p} \gamma_{\lambda n}^{(p)} \omega_{\lambda p}^{-3} \left[\text{cth} \frac{\beta_{\lambda p}}{2} - \frac{\cos(\omega_{\lambda p} t - i \frac{\beta_{\lambda p}}{2})}{\text{sh} \frac{\beta_{\lambda p}}{2}} \right] \right\}; \quad (19)$$

$$\gamma_{\lambda n}^{(\rho)} = 4\pi [(\mu_1 - \mu_2)^2 a_\rho(\xi_\lambda) + 4\varphi_n(\tau_1, \tau_2) b_\rho(\xi_\lambda)] \varepsilon(\lambda, \rho);$$

$$\varepsilon(\lambda, \rho) = \begin{cases} 1 & \lambda = f, \rho = l. \\ z & \lambda = x, \rho = l. \\ 2 & \lambda = f, \rho = t. \\ 2z & \lambda = x, \rho = t. \end{cases}$$

$$\varphi_1(\tau_1, \tau_2) = \tau_1^2 + \tau_2^2 + \tau_1\tau_2,$$

$$\varphi_2(\tau_1, \tau_2) = \tau_1^2 + \tau_2^2 - 2\tau_1\tau_2.$$

(Индексы l и t относятся к продольным и поперечным волнам соответственно).

Физический смысл двучленной формулы (17) обсуждался в работе [5]. Учет оптических колебаний не меняет качественных выводов, сделанных в этой работе. Если теперь воспользоваться приближениями работы [5], производящие функции можно значительно упростить:

$$I_n(t) = \exp \left\{ - \sum \frac{a}{2} \operatorname{cth} \frac{\beta}{2} - \sum \frac{a}{2 \operatorname{sh} \frac{\beta}{2}} \cos \left(\omega t - i \frac{\beta}{2} \right) \right\}, \quad (21)$$

где под знаком суммы встречаются a_{ln} , a_{tn} , \tilde{a}_{ln} , \tilde{a}_{tn} (знаком \sim отмечены величины, относящиеся к оптическим колебаниям) и соответствующие им эффективные частоты ω_f , ω_t , ω_{0l} и ω_{0t} . Нетрудно видеть, что:

$$\begin{aligned} a_{ln} &= \frac{1}{M\hbar} \sum_f \gamma_{fn}^{(l)} \omega_{fn}^{-3}; & a_{tn} &= \frac{2}{M\hbar} \sum_f \gamma_{fn}^{(t)} \omega_{fn}^{-3}; \\ \tilde{a}_{ln} &= \frac{z}{M\hbar \omega_{0l}^3} \sum_x \gamma_{zn}^{(l)}; & \tilde{a}_{tn} &= \frac{2z}{M\hbar \omega_{0t}^3} \sum_x \gamma_{zn}^{(t)}. \end{aligned} \quad (22)$$

Перейдя от суммирования по $f(k)$ к интегрированию в $f(k)$ -пространстве, получаем после некоторых преобразований:

$$\begin{aligned} a_{ln} &= \frac{18(Dq)^2}{\pi^2 d \hbar R^2 v_l^3} [(\mu_{01} - \mu_{02})^2 (P_1 - 4P_2) + 4\varphi_n(\tau_{01}, \tau_{02})(P_1 + 2P_2)], \\ a_{tn} &= \frac{36(Dq)^2}{\pi^2 d \hbar R^2 v_l^3} [(\mu_{01} - \mu_{02})^2 (P_3 + 2P_2) + 4\varphi_n(\tau_{01}, \tau_{02})(P_3 - P_2)], \end{aligned} \quad (23)$$

$$\tilde{a}_{ln} = \frac{9(Dq)^2 z}{8\pi^2 d \hbar R^5 \omega_{0l}^3} [(\mu_{01} - \mu_{02})^2 (L_1 - 4L_2) + 4\varphi_n(\tau_{01}, \tau_{02})(L_1 + 2L_2)],$$

$$\tilde{a}_{tn} = \frac{9(Dq)^2 z}{4\pi^2 d \hbar R^5 \omega_{0t}^3} [(\mu_{01} - \mu_{02})(L_3 + 2L_2) + 4\varphi_n(\tau_{01}, \tau_{02})(L_3 - L_2)].$$

В последних формулах введены обозначения:

$$P_1 = \frac{1}{6} \left[- \frac{\sin 2\xi_D}{4\xi_D^3} + \frac{\sin 2\xi_D}{2\xi_D} + \frac{\cos 2\xi_D}{2\xi_D^2} - \operatorname{cl}(2\xi_D) + \ln 2\xi_D + C - 1 \right]$$

$$P_2 = \frac{1}{8} \left[\frac{\sin \sqrt{2}\xi_D}{\sqrt{2}\xi_D^3} - \frac{\cos \sqrt{2}\xi_D}{\xi_D^2} \right] \quad (24)$$

$$P_3 = \frac{1}{6} \left[\frac{\sin 2\xi_D}{8\xi_D^3} + \frac{\sin 2\xi_D}{2\xi_D} - \frac{\cos 2\xi_D}{4\xi_D^2} - \operatorname{cl}(2\xi_D) + \ln 2\xi_D + C - 1 \right]$$

$$C = 0,577... - \text{постоянная Эйлера}, \quad \operatorname{cl}(x) = - \int_x^\infty \frac{\cos t}{t} dt.$$

Воспользовавшись соотношением

$$e^{z \cos \alpha} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{in\alpha} I_n(z),$$

получаем:

$$\begin{aligned} F(\Omega_0) &\equiv \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\Omega_0 t} I_n(t) dt = 2\pi \exp \left\{ - \sum \frac{a}{2} \operatorname{cth} \frac{\beta}{2} \right\} \times \\ &\times \sum_{m, n, p, q} I_m(z_l) I_n(z_t) I_p(\tilde{z}_l) I_q(\tilde{z}_t) \times \\ &\times \exp \left\{ r \frac{\beta_l}{2} + m \frac{\beta_t}{2} + p \frac{\tilde{\beta}_l}{2} + q \frac{\tilde{\beta}_t}{2} \right\} \delta(\Omega_0 - r\omega_l - m\omega_t - p\omega_{0l} - q\omega_{0t}) \end{aligned} \quad (25)$$

(m, r, n, p, q — целые положительные и отрицательные числа).

$$z = \frac{a}{2 \operatorname{sh} \frac{\beta}{2}}.$$

В выражение для вероятности входит некоторая средняя величина:

$$\begin{aligned} \bar{F}_n &= \frac{1}{\omega} \int_{\Omega_0}^{\Omega_0 + \Delta\Omega_0} F(\Omega_0) d\Omega_0 = \frac{2\pi}{\omega} \exp \left\{ - \sum \frac{a}{2} \operatorname{cth} \frac{\beta}{2} + \frac{\hbar\Omega_0}{2k_0 T} \right\} \times \\ &\times \sum_{m, r, p} I_m(z_l) I_n(z_t) I_p(\tilde{z}_l) I_q(\tilde{z}_t), \end{aligned} \quad (26)$$

где теперь суммирование ведется с учетом закона сохранения энергии:

$$q\omega_{0l} + p\omega_{0t} + m\omega_t + n\omega_l = \Omega_0, \quad (27)$$

а $\Delta\Omega_0$ — величина порядка средней частоты $\bar{\omega}$.

В случае предельно низких температур с точностью до экспоненциально малых членов в сумме формулы (26) остается конечное число слагаемых:

$$\bar{F}_n = \frac{2\pi}{\omega} \exp\left\{-\frac{1}{2}(a_l + a_t + \tilde{a}_l + \tilde{a}_t)\right\} \times \sum_{r, m, p} \frac{\left(\frac{a_{ln}}{2}\right)^r \left(\frac{a_{ln}}{2}\right)^m \left(\frac{\tilde{a}_{ln}}{2}\right)^p \left(\frac{\tilde{a}_{ln}}{2}\right)^q}{r! m! p! q!}, \quad (28)$$

где m, r, p, q теперь принимают только положительные целые значения, удовлетворяющие уравнению (27).

Приведем в заключение электронные матричные элементы, входящие в окончательную формулу для вероятности перехода между состояниями ${}^4T_{1g}({}^4F, {}^4P)$ и ${}^2T_{1g}({}^2G, {}^2H)$ иона Cr^{3+} в рубине (τ и μ для исходного состояния отмечены индексом „1“, а для конечного — „2“).

$$\tau_{10} = P_1^2 \frac{1}{7\sqrt{3}} \left(-\frac{18R^2r^2}{5} + \frac{25}{4}\right) + p_2^2 \frac{R^2r^2}{r^4} + p_1 p_2 \left(-\frac{108R^2r^2}{5} + \frac{25}{3}\right);$$

$$\mu_{10} = -\frac{1}{\sqrt{6}} \left(5p_1^2 + \frac{20}{3} p_1 p_2\right);$$

$$\tau_{20} = -q_1^2 \frac{\sqrt{3}}{35} \left(6\frac{R^2r^2}{r^4} + \frac{125}{72}\right) + q_1 q_2 \frac{1}{7} \sqrt{\frac{b}{6}} \left[\frac{18R^2r^2}{5} - \frac{5}{6}(4 - \sqrt{21})\right] + q_2^2 \frac{3}{35} (\sqrt{3} + 2\sqrt{7}) \frac{R^2r^2}{r^4};$$

$$q_1 = \sqrt{0,41}; \quad q_2 = \sqrt{0,47};$$

$$b = 6 - \sqrt{21}. \quad (29)$$

$$p_{02} = \frac{5}{24} q_1^2 + \frac{b q_2^2 C}{54} \left[-\frac{5}{2} - \frac{2b^2}{3} + \frac{f^2}{2} - \frac{5b}{\sqrt{21}}(1+f)\right] + \frac{q_1 q_2 \sqrt{5c}}{12} \left(-\frac{5\sqrt{3}}{2} - \frac{8b}{7} + \frac{3\sqrt{3}f}{2}\right);$$

$$c = \frac{3}{16}(51 + 11\sqrt{21}); \quad f = 19 - 4\sqrt{21}.$$

Наконец:

$$M_1 = 0; \quad M_2 = \frac{25}{48} \left(\frac{p_1 p_2 \lambda}{\hbar \omega}\right)^2 \omega^2. \quad (30)$$

Таким образом, при низких температурах

$$W \cong \frac{25}{48} \left(\frac{p_1 q_1 \lambda}{\hbar \omega}\right)^2 \omega \bar{F}_1. \quad (31)$$

³ τ_2 вычислено также в работе [6].

Численные расчеты, выполненные по формуле (31), дают для вероятности релаксационного перехода в рубине $W \cong 10^6 \text{ сек}^{-1}$. К сожалению, экспериментальные данные по вероятности перехода ${}^4T_{1g}({}^4F, {}^4P) \rightarrow {}^2T_{1g}({}^2G, {}^2H)$ отсутствуют. Отметим в заключение, что и в рассмотренном примере основную роль в механизме перехода играют акустические колебания. При этом, однако, неучет взаимодействия с оптическими фононами ведет к занижению вероятности более чем на порядок.

Автор выражает благодарность профессору Ю. Е. Перлину за ряд ценных советов и обсуждение работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. H. Van-Vleck, Phys. Rev., 41, 208, (1932).
2. J. H. Van-Vleck, Phys. Rev., 57, 426, (1940); J. H. Van-Vleck, Phys. Rev., 7, 72, (1939).
3. С. И. Пекар, ЖЭТФ, 20, 510, (1950); М. А. Кривоглаз, ЖЭТФ, 25, 191, (1953); Ю. Е. Перлин и М. А. Шаранд. Уч. зап. Кишиневского унив. 17, 185 (1955); В. А. Коварский, ФТТ, 4, 1637, (1962).
4. Ю. Е. Перлин, В. А. Коварский, Б. С. Цукерблат, III Совещание по квантовой химии. Тезисы докладов, Кишинев, 1963; Ю. Е. Перлин, В. А. Коварский, Б. С. Цукерблат. Оптика и спектроскопия, 1966, 4 (в печати).
5. Б. С. Цукерблат, Ю. Е. Перлин, ФТТ, 7, 11, 3278, (1965).
6. Б. З. Малкин, ФТТ, 4, 8, 2214, (1962).
7. И. Б. Берсукер, ЖЭТФ, 43, 1315, (1962).
8. W. Low. Advances in Quantum Electronics, New-York — London, 1961. (см. перевод в сб. «Лазеры», М., 1963, стр. 17).
9. Ю. Е. Перлин, УФН, 80, 4, 553, (1963).

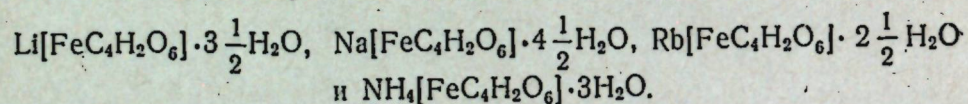
Д. Г. БАТЫР, М. П. СТАРЫШ

ТАРТРАТОФЕРАТЫ(III) ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И АММОНИЯ

При изучении солей винной кислоты находим, что наибольшее число работ посвящено тартратостибату (III) калия [1]. Сделаны попытки получить его аналоги с железом и бором [2], с мышьяком [3], с висмутом [4] и другими трехвалентными элементами. Так, растворением гидроксида железа (III) в гидротартрате калия и выпариванием полученного раствора [2] выделили соединение, содержащее на 1 атом железа 1 ион тартрата и 1 атом калия.

Представляло интерес изучить тартратоферрат (III) калия и других щелочных металлов, которые, по имеющимся в литературе сведениям [5], должны обладать антихлорозным действием.

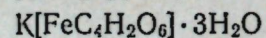
Растворением оксид-гидроксид железа (III) [6] в гидротартрате калия было показано, что один моль последнего растворяет один грамм-атом железа. При осаждении профильтрованного коричневого раствора равным объемом этанола было получено соединение $K[FeC_4H_2O_6] \cdot 3H_2O$. Когда брались гидротартраты лития, натрия, рубидия и аммония (полученные сливанием равных объемов эквимолекулярных растворов винной кислоты и соответствующего тартрата), были получены:



Эти соли представляют собой порошки от желтого до коричневого цвета. Все они хорошо растворяются в воде с образованием светло-коричневых растворов. Если вещества недостаточно тщательно промыты спиртом и эфиром, то они расплываются на воздухе с образованием смолоподобного продукта, который при высушивании в эксикаторе над концентрированной серной кислотой переходит в стеклоподобную массу темно-коричневого, почти черного цвета. Анализ вещества давал те же соотношения элементов.

Экспериментальная часть

Тартратоферрат (III) калия



5 г оксид-гидроксид железа (III) и 9,4 г гидротартрата калия в 100 мл воды нагревались на водяной бане при помешивании в течение двух часов (при температуре 75—80°). Уровень жидкости при этом под-

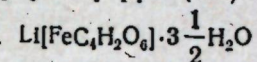
держивался постоянным. После охлаждения раствор отфильтровывался и при добавлении к фильтрату равного объема этанола образовывался объемистый осадок желтого цвета. Осадок отсасывался, промывался спиртом, затем эфиром и высушивался на воздухе.

Найдено, %: Fe—18,55; 18,52; 18,84; 18,71; C—16,74; 16,96; H—2,68; 2,93
Для $K[FeC_4H_2O_6] \cdot 3H_2O$ вычислено, %: Fe—18,92; C—16,29; H—2,73.

Когда продукт на фильтре промывался недостаточно тщательно, вещество быстро расплывалось на воздухе с образованием смолоподобной массы, которая при высушивании в эксикаторе над концентрированной серной кислотой переходила в темно-коричневое, почти черное вещество, уже устойчивое при хранении на воздухе.

Найдено, %: Fe—20,05; C—17,55; H—2,92.
Для $K[FeC_4H_2O_6] \cdot 2H_2O$ вычислено, %: Fe—20,16; C—17,34; H—2,24.

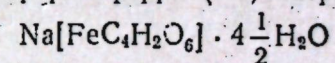
Тартратоферрат (III) лития



5 г оксид-гидроксид железа (III) и 7,45 г гидротартрата лития в 100 мл воды нагревались на водяной бане при помешивании в течение двух часов (при температуре 75—80°). Уровень жидкости поддерживался постоянным. После охлаждения темно-коричневый раствор отфильтровывался, и добавлением равного объема этанола осаждался светло-коричневый порошок. Соль отсасывалась через стеклянный фильтр, промывалась спиртом, а в конце эфиром и высушивалась на воздухе.

Найдено, %: Fe—20,52; 20,65; 20,65; C—16,58; 16,50; H—3,70; 3,70.
Для $Li[FeC_4H_2O_6] \cdot 3\frac{1}{2}H_2O$ вычислено, %: Fe—20,54; C—17,67; H—3,34.

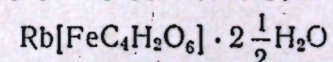
Тартратоферрат (III) натрия



10 г оксид-гидроксид железа (III), 11,5 г тартрата натрия и 7,5 г винной кислоты в 150 мл воды нагревались на водяной бане при помешивании в течение двух часов (при температуре 75—80°). Уровень жидкости поддерживался постоянным. После охлаждения раствор отфильтровывался и соль осаждалась равным объемом этанола. Отсасыванием и промыванием этанолом, затем эфиром было получено вещество в виде желтого порошка.

Найдено, %: Fe—17,95; 18,09; C—17,46; 17,42; H—3,24; 3,76.
Для $Na[FeC_4H_2O_6] \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$ вычислено, %: Fe—18,25; C—15,70; H—3,62.

Тартратоферрат (III) рубидия



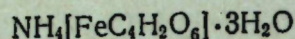
5 г оксид-гидроксид железа (III) и 12,7 г гидротартрата рубидия в 150 мл воды нагревались на водяной бане при помешивании в течение двух часов (при температуре 75—80°). Уровень жидкости при этом под-

держивался постоянным. После охлаждения раствор отфильтровывался. При добавлении к фильтрату равного объема этанола выпал обильный осадок светло-желтого цвета, который отсасывался и промывался спиртом, а в конце эфиром и высушивался на воздухе.

Найдено, %: Fe—16,45; 16,50; С—15,08; Н—2,43.

Для $\text{Rb}[\text{FeC}_4\text{H}_2\text{O}_6] \cdot 2 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ вычислено, %: Fe—16,81; С—14,45; Н—2,12.

Тартратоферрат(III) аммония



5 г оксид-гидроксид железа (III) и 8,35 г гидротартрата аммония в 100 мл воды нагревались на водяной бане при помешивании в течение двух часов (при температуре 75—80°). Уровень жидкости при этом поддерживался постоянным. После охлаждения раствор отфильтровывался. При добавлении к фильтрату равного объема спирта осаждалась желтая соль в виде мелкого порошка, которая отсасывалась, промывалась спиртом, а затем эфиром и высушивалась на воздухе.

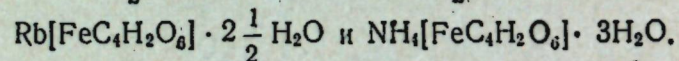
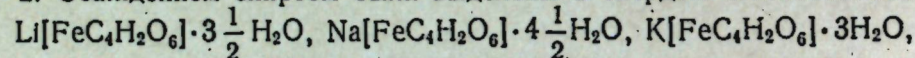
Найдено, %: Fe—19,92; 20,32; С—17,86; 17,89; Н—4,14; 4,21; N—4,47; 4,42.

Для $\text{NH}_4[\text{FeC}_4\text{H}_2\text{O}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ вычислено, %: Fe—20,38; С—17,53; Н—4,42; N—5,11.

Выводы

1. Изучалась реакция взаимодействия оксид-гидроксид железа (III) с гидротартратами щелочных металлов и аммония. Установлено, что один моль гидротартрата щелочного металла или аммония растворяет один грамм-атом железа.

2. Осаждением спиртом были выделены в твердом состоянии соли:



ЛИТЕРАТУРА

1. H. Reihlen, E. Hezel, Lieb. Ann. Chem., 487, 219 (1931).
2. E. Soubeiran, H. Capitaine. Ann. Chem. u. Pharm., 33, 204 (1840).
3. G. G. Henderson, A. R. Ewing. J. Chem., Soc., 67, 102 (1895).
4. M. Volmar. Compt. rend., 176, 1465 (1923).
5. P. H. Joessel, A. Lidoyne. Compt. rend., acad. agr. France, 22, 306 (1936).
6. Руководство по препаративной неорганической химии под ред. Г. Брауера. М., Изд-во иностр. лит., 1956, стр. 686.

Р. М. НОВИК, Ш. Е. ВАССЕРШТЕЙН

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ИОНОВ СВИНЦА И КАДМИЯ НА КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ФОНАХ АЗОТНОКИСЛОГО ЛИТИЯ

В связи с исследованием вопроса о возможности применения полярографической микрокулонометрии в высококонцентрированных водных фонах и на фоне низкотемпературных расплавленных солей изучен вопрос о характере влияния концентрации фона азотнокислого лития на величину предельного диффузионного тока и основные полярографические характеристики кадмия и свинца.

Работа выполнялась на полярографе ПА-1 в ячейке с разделенными электродными пространствами. Катодом служил ртутный капельный электрод с характеристикой капилляра $m^{1/2} l^{1/2} = 1,49 \text{ мг}^{1/2} \text{ сек}^{-1/2}$, а анодом — насыщенный каломельный электрод. Кислород из электролита удалялся продуванием водорода. Полярографирование проводилось при температуре 25°C. Постоянство температуры обеспечивалось ультратермостатом с точностью $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

В качестве деполаризаторов применяли азотнокислые соли кадмия и свинца, предварительно очищенные перекристаллизацией [1]. Фоном служил кристаллогидрат $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, высокая растворимость которого позволяет менять концентрацию фона от 0,5 до 7,0 М и выше.

Независимо от концентрации фона волны свинца и кадмия описываются уравнением Гейровского—Ильковича: графики в координатах $E - \lg \frac{i}{i_d - i}$ прямолинейны. В соответствии с уравнением Ильковича $i_d = kC$ между концентрацией деполаризатора (С) и высотой вольт-амперной кривой соблюдается прямолинейная зависимость.

При выяснении вопроса о влиянии концентрации фона на полярографические характеристики изучаемых катионов концентрация деполаризатора сохранялась постоянной, равной 0,972 мм/л.

Результаты анализа полярографических волн приведены в табл. 1.

Таблица 1

Полярографические характеристики кадмия и свинца в растворах различной концентрации LiNO_3

| Деполаризатор D | Концентрация деполаризатора 10^{-2} M/l | Конц. фона M | $E_{1/2}$, в | $\Delta E / \Delta \lg \frac{i}{i_d - i}$ | i_d , ма | $D^2 \cdot 10^3$, $\text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$ | $D^2 \cdot 10^3$, $\text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$ |
|----------------------------|---------------------------------------------------|--------------|---------------|-------------------------------------------|------------|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| Cd^{2+} | 0,972 | 0,5 | 0,585 | 0,030 | 4,74 | 0,72 | 0,55 |
| | | 2,5 | 0,570 | 0,029 | 4,30 | 0,59 | 0,45 |
| | | 5,0 | 0,540 | 0,030 | 3,81 | 0,44 | 0,31 |
| | | 7,0 | 0,535 | 0,031 | 2,78 | 0,25 | 0,22 |
| Pb^{2+} | 0,972 | 0,5 | 0,411 | 0,035 | 5,07 | 0,83 | 0,63 |
| | | 2,5 | 0,421 | 0,033 | 4,36 | 0,61 | 0,49 |
| | | 5,0 | 0,426 | 0,033 | 3,60 | 0,42 | 0,34 |
| | | 7,0 | 0,428 | 0,033 | 3,05 | 0,30 | 0,24 |

Из данных таблицы видно, что при переходе от 0,5 М концентрации фона к 7,0 М величина предельного диффузионного тока для Cd^{2+} и Pb^{2+} уменьшается почти вдвое.

При работе с одним и тем же капилляром и постоянной концентрации деполяризатора изменение высоты волны может явиться результатом одновременного сложного влияния ряда факторов: механизма электродной реакции, рН, сольватации, комплексообразования, вязкости [2]. Однако в некоторых случаях удается выделить действие одного или нескольких факторов при незначительном проявлении остальных.

Проанализируем причины, влияющие на высоту волны в наших условиях.

Механизм катодного восстановления ионов и обратимость его не меняются: величина, обратная тангенсу угла наклона прямой в полугарифмических координатах (табл. 1), близка к значению предлогарифмического коэффициента в уравнении Гейровского—Ильковича для двухэлектронного процесса (0,029).

Применение в качестве фона азотнокислой соли лития практически исключает процесс комплексообразования между анионом фона и катионами исследуемых металлов [3]. Об этом же говорит и незначительный (особенно для свинца) сдвиг потенциала полуволны при большом увеличении концентрации азотнокислого лития (табл. 1). Следует иметь в виду, что на сдвиг потенциала полуволны оказывает влияние и значительное изменение ионной силы раствора. В нашем случае ионная сила меняется от 1 до 14.

На потенциометре ЛП-58 были измерены рН растворов исследуемых фонов. При изменении концентрации LiNO_3 от 0,5 до 9,0 М рН остается величиной постоянной.

| | | | | | | |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Концентрация фона | 0,5 М | 2,5 М | 5,0 М | 6,0 М | 7,0 М | 9,0 М |
| рН | 6,85 | 6,95 | 7,05 | 7,00 | 6,95 | 7,00 |

Рядом исследователей установлена зависимость высоты волны от вязкости растворов [2, 4—6] в условиях, когда влияние других факторов или сведено к минимуму или вовсе отсутствует. В этом случае изменение величины предельного диффузионного тока при постоянной концентрации электроактивного вещества обуславливается преимущественно или исключительно изменением коэффициента диффузии (D) под влиянием вязкости. Так как D обратно пропорционален вязкости $D = k' \frac{1}{\eta}$, а по уравнению Ильковича $i_d = kD^{1/2}$ (если $n, c, m^{1/2} \cdot t^{1/2}$ постоянны), то, подставляя в последнее уравнение D , получим для данного случая

$$i_d = k k'' \cdot \left(\frac{1}{\eta}\right)^{1/2}, \quad \text{т. е. } i_d = k''' \cdot \frac{1}{\sqrt{\eta}}$$

отсюда $i_d \sqrt{\eta} = k'''$.

Из экспериментальных данных по уравнению Ильковича были найдены коэффициенты диффузии (D' , табл. 1). Оказалось, что при изменении концентрации фона от 0,5 до 7,0 М величины D' уменьшаются примерно втрое. Поскольку другие факторы, как показано выше, практически исключены, необходимо было изучить и изменение

вязкости растворов азотнокислого лития с изменением концентрации фона.

С помощью вискозиметра Хепплера была измерена вязкость растворов LiNO_3 при 25°C. Результаты измерений приведены ниже.

Таблица 2

Зависимость вязкости и величины $i_d \sqrt{\eta}$ от концентрации LiNO_3

| Концентрация раствора $\text{LiNO}_3, \text{ м}$ | η | $\sqrt{\eta}$ | $i_d \cdot \sqrt{\eta}$ для Cd^{2+} | $i_d \cdot \sqrt{\eta}$ для Pb^{2+} |
|--------------------------------------------------|--------|---------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|
| | ср | | | |
| 0,5 | 1,077 | 1,03 | 4,93 | 5,27 |
| 2,5 | 1,308 | 1,14 | 4,90 | 4,97 |
| 5,0 | 1,919 | 1,38 | 5,26 | 4,97 |
| 7,0 | 2,646 | 1,63 | 4,53 | 4,97 |

И действительно, как следует из табл. 2, вязкость азотнокислых литиевых растворов увеличивается примерно в 2,5 раза при переходе от 0,5 М концентрации его к 7,0 М. Величина же $i_d \sqrt{\eta}$, как это и следует из уравнения Ильковича, постоянна в пределах ошибок опыта.

По уравнению Стокса—Эйнштейна [7], исходя из теоретических величин, можно вычислить коэффициенты диффузии

$$D = \frac{2,96 \cdot 10^{-5}}{\eta V_m^{1/2}} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1} \text{ (при } 25^\circ\text{C)},$$

где η — вязкость в сантипуазах,

V_m — кажущийся молярный объем вещества в чистом состоянии, равный молекулярному весу M , деленному на плотность $d (M/d)$,

$$d_{\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}} \approx 2,45, \text{ и } d_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} = 4,53 [7].$$

По этому уравнению были рассчитаны коэффициенты диффузии ионов кадмия и свинца для разных концентраций фона (D'' , табл. 1).

Теоретически найденные значения коэффициентов диффузии D'' очень близки соответствующим значениям их, рассчитанным по уравнению Ильковича (D'), особенно при относительно высоких концентрациях электролита. По-видимому, в этом случае лучше соблюдается основное условие вывода уравнения Стокса—Эйнштейна — движущиеся частицы значительно больше молекул растворителя, а их молярный объем в растворе равен молярному объему в чистом виде.

На рис. 1 графически изображена зависимость высоты волны ионов кадмия и свинца, текучести электролита (величины, обратной вязкости) и коэффициента диффузии от концентрации азотнокислого лития. Тот факт, что эти кривые проходят параллельно друг другу, свидетельствует о том, что изменение высоты волны и коэффициентов диффузии обусловлено изменением вязкости фона.

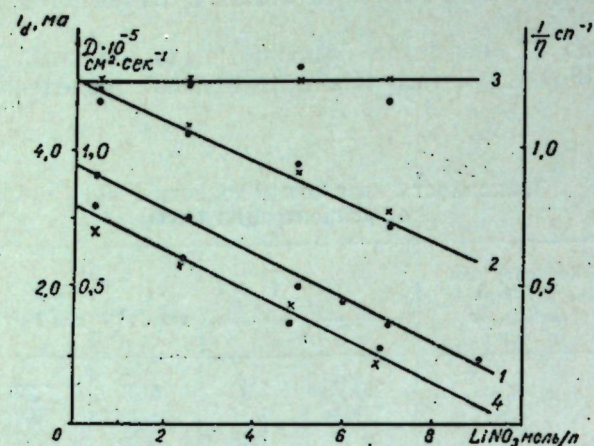


Рис. 1. Зависимость $\frac{1}{\eta}$ (кривая 1), i_d (кривая 2), $i_d\sqrt{\eta}$ (кривая 3), $D \cdot 10^5$ (кривая 4) для ионов Cd^{2+} (•) и Pb^{2+} (×) от концентрации раствора LiNO_3 .

Таким образом, при изменении концентрации азотнокислого лития от 0,5 до 7,0 М при 25°C кинетика электродного процесса, его обратимость и механизмы восстановления сохраняются, а уменьшение величины предельного диффузионного тока происходит за счет изменения коэффициента диффузии, обусловленного преимущественно увеличением вязкости электролита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. В. Корякин, И. И. Ангелов. Чистые химические реактивы, М., 1956.
2. Н. А. Измайлов, В. Д. Безуглый. Труды Комиссии по аналитической химии, т. 4. Изд-во АН СССР, 1952, стр. 20.
3. В. Е. Миронов, Ж. неорганической химии, 6, вып. 3, 1961.
4. Я. И. Турьян, П. А. Высокий. Докл. АН СССР, 103, № 6, 1053 (1955).
6. Я. П. Гохштейн. Ж. физ. химии, 30, 7, 1584, (1966).
6. Я. И. Турьян, М. А. Фишман. Ж. физ. химии, 2, (1955).
7. И. М. Кольтгоф, Дж. Лингейн. Полярграфия, Госхимиздат, 1948, стр. 61.

И. В. АРОНИНА

ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА, НИКЕЛЯ, ЖЕЛЕЗА И КРЕМНИЯ В МАНГАНИНОВЫХ СПЛАВАХ

В настоящее время манганиновые сплавы находят широкое применение для получения микропроводов. Однако разработанные методы анализа этих сплавов по ГОСТу [1] неприемлемы для анализа манганинового микропровода, так как, во-первых, эти анализы разработаны для навесок 1—2 г (это соответствует 1—2 километрам микропровода), во-вторых, требуют предварительного отделения одних элементов от других, что в случае малых навесок приводит к большим ошибкам. Кроме того, анализ по ГОСТу трудоемок и длителен по времени.

В настоящей работе излагаются результаты фотоколориметрических определений основных элементов манганиновых сплавов из малых навесок без их отделения друг от друга. В основу излагаемого метода положены методы раздельного определения этих элементов [2—6].

Работа производилась на фотоколориметре ФЭКН-57, из навесок ≈ 60 и 10 мг.

Навеска сплава растворялась в 2—3 мл азотной кислоты 1:1 при слабом нагревании. Медь удалялась электролизом. Электролиз проводился по обычной схеме при напряжении 2,5 в, силе тока 0,5 а. Катодом служила платиновая чашка, анодом — платиновая пластинка. Соотношение площадей катода и анода 4:1. На катоде выделялась медь (электролит проверялся на полноту выделения меди), а на аноде образовывался осадок MnO_2 и PbO_2 . Анодный осадок растворялся в 10 мл азотной кислоты 1:1 с добавлением нескольких капель 0,1 н. шавелевой кислоты и смешивался со всем электролитом. Этот электролит помещали в мерную колбу на 100 мл (для навесок 10 мг—50 мг), из которой брали аликвотные части для определения всех элементов.

Определение марганца

Стандартный раствор (1 мл содержит 0,04 мг марганца) готовился растворением перманганата калия марки х. ч. в воде с добавлением 5 капель концентрированной серной кислоты, а затем восстанавливался насыщенным раствором сульфита натрия с последующим кипячением (для удаления избытка SO_2). В стандартный раствор добавлялась соль $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (на 1 мл стандартного раствора — 0,015 мг никеля), что соответствует его содержанию в манганине.

Определение марганца производилось окислением его периодатом калия в серно-фосфорнокислой среде. Аликвотная часть раствора 1 мл (для навесок 10 мг—4 мл) помещалась в стаканчик на 50 мл, раствор кипятился 1 минуту, затем к нему приливалось 3 мл смеси серной (1:1) и фосфорной ($d=1,7$) кислот в отношении 4:3. Эта смесь предварительно кипятится с 0,12%-ным раствором периодата калия (на 1 мл смеси — 5 мл KJO_4) для освобождения от восстановителей. К исследуемому раствору приливается 10 мл периодата калия, раствор разбавляется водой до 30—40 мл, кипятится 30 минут и переносится в мерные колбы на 50 мл. Измерение оптической плотности производилось с зеленым светофильтром № 5 при длине волны 536 мкм. Нулевым раствором служил испытуемый раствор, в котором марганцевая кислота восстановлена нитритом натрия. Окраска растворов устойчивая, воспроизводимость хорошая. Полученные результаты приведены в таблице, калибровочная кривая показана на рис. 1.

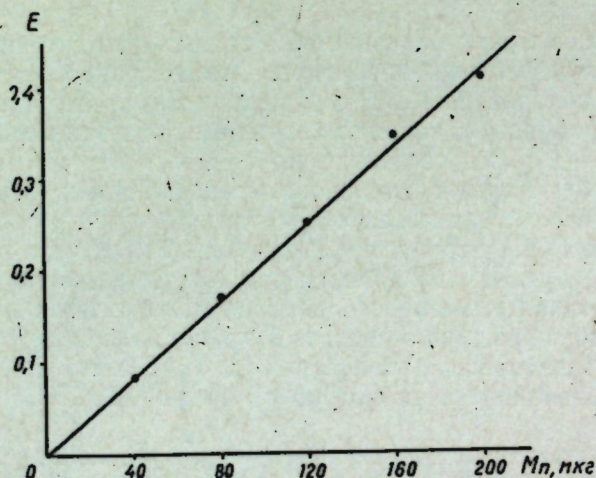


Рис. 1. Калибровочная кривая для определения Mn в манганне фотоколориметрическим методом

Определение никеля

Стандартный раствор (1 мл содержит 0,010 мг никеля) готовился растворением $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ марки х. ч. в воде, подкисленной соляной кислотой. В стандартный раствор добавлялась $MnSO_4$, соответственно его содержанию в манганне (на 1 мл раствора — 0,035 мг марганца). Определение никеля производилось с диметилглиоксимом в щелочной среде в присутствии брома как окислителя. Для связывания марганца и железа соответственно добавлялись солянокислый гидроксилламин и сегнетова соль. Особенностью определения является то, что стандартные растворы должны иметь ту же начальную кислотность, что и испытуемый.

К 1—2 мл испытуемого раствора добавлялось последовательно: 1 мл 5%-ного раствора едкого натра, 1 мл 20%-ного раствора сегнетовой соли, 0,5 мл 0,5%-ного раствора солянокислого гидроксилламина, 3 мл 1%-ного раствора бромной воды, снова 1 мл 5%-ного раствора едкого натра и 2 мл 1%-ного раствора диметилглиоксима. Колориметрирование производилось при зеленом светофильтре № 4 (длина волны 508 мкм). Нулевым раствором служила проба, содержащая все реактивы, кроме диметилглиоксима. Окраска устойчива. Полученные данные приведены в таблице. Калибровочная кривая изображена на рис. 2.

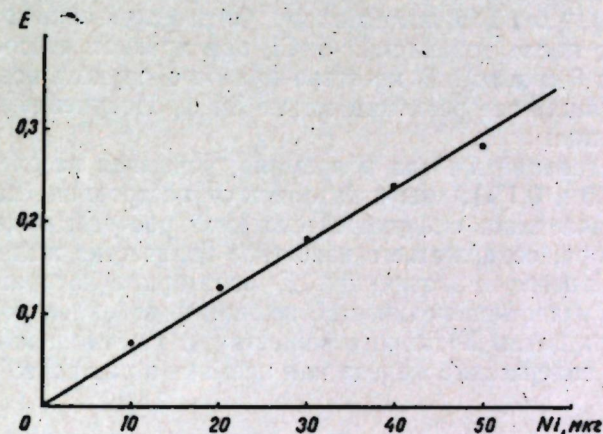


Рис. 2. Калибровочная кривая для определения Ni в манганне фотоколориметрическим методом

Определение железа

Стандартный раствор (1 мл содержит 0,001 мг железа) готовился растворением в воде железоаммонийных квасцов (марки х. ч.): на 1 мл раствора добавлялось 0,26 мг марганца и 0,08 мг никеля в виде их солей $MnSO_4$ и $NiCl_2$. Железо определялось при помощи сульфосалициловой кислоты при $pH=5$ (по конго красному). При этом pH образуется желтый комплекс железа с сульфосалициловой кислотой, позволяющий определять малые количества железа. Для связывания марганца добавлялся солянокислый гидроксилламин.

К 10 мл раствора, помещенного в колбу на 50 мл, добавляли 0,5 мл 0,5%-ного солянокислого гидроксилламина, 10 мл 25%-ного раствора сульфосалициловой кислоты и нейтрализовали аммиаком до образования неизменяющейся желтой окраски ($pH=5$), разбавляли водой до метки и колориметрировали при зеленом светофильтре № 5. Нулевым раствором служил испытуемый раствор, содержащий все реактивы, кроме аммиака. Полученные результаты приведены в таблице.

Определение кремния

Стандартный раствор (1 мл содержит 0,005 мг кремния) готовился сплавлением чистой двуокиси кремния с 6-кратным количеством соды и последующим растворением расплава в воде.

Кремний определялся по образованию кремниймолибденового комплекса при взаимодействии кремневой кислоты с молибдатом аммония в кислой среде и последующим его восстановлением хлористым оловом в соляной кислоте. 5 мл раствора нагревали до удаления окислов азота, добавляли 3 мл 10%-ной серной кислоты, 3 мл 10%-ной сульфаминовой кислоты, разбавляли водой до 20 мл, переносили в колбу на 50 мл и добавляли последовательно: 1 мл серной кислоты (1:3), 5 мл 10%-ного раствора молибдата аммония и после 5-минутного стояния 15 мл серной кислоты (1:3), 1 мл хлористого олова. Оптическую плотность измеряли через 5 минут после добавления SnCl_2 при красном светофильтре № 7 (длина волны 610 мкм). В качестве нулевого служил испытуемый раствор, содержащий все реактивы кроме SnCl_2 . Полученные данные приведены в таблице.

При определении железа и кремния, учитывая их очень малое содержание (0,05 и 0,1%), мы отказались от построения калибровочной кривой и пользовались следующей системой расчета: измеряли экстинкцию E_1 раствора, содержащего известное количество железа или кремния A , затем измеряли экстинкцию E_2 раствора, в котором к раствору, содержащему известное количество вещества, добавлен раствор с неизвестным содержанием X данного вещества, и по отношению экстинкций рассчитывали содержание железа или кремния в растворе:

$$\frac{E_1}{E_2} = \frac{A}{A + X}$$

Для сравнения полученных данных по фотоколориметрическому определению марганца, никеля, железа и кремния мы провели отделение по ГОСТу. Марганец и железо определялись объемными методами, никель и кремний — методом осаждения. Эти определения производились из навесок 1—2 г. Все полученные данные сведены в таблицу.

Как показали проведенные опыты, основные элементы марганца могут быть определены из навесок ≈ 60 и 10 мг. При навесках 10 мг определение железа и кремния несколько затруднительно, так как для их определения (при растворении 10 мг в 50 мл) требуется большое количество раствора.

Средняя относительная ошибка определения составляла для марганца $\pm 3,2\%$, для никеля $\pm 1,3\%$, железа $\pm 8,9\%$, кремния $\pm 9,1\%$.

Выводы

Разработан фотоколориметрический метод определения состава марганцовых сплавов. Определение основных элементов марганцового сплава марганца, никеля, железа и кремния из навесок 10 мг дает возможность применить этот метод для анализа микропровода.

Результаты фотоколориметрических определений Mn, Ni, Fe, Si в марганцовых сплавах

| № пробы | Навеска, мг | Mn, % | | Ni, % | | Fe, % | | Si, % | |
|---------|-------------|----------|-----------------------------------|----------|-----------------------------------|----------|-----------------------------------|----------|-----------------------------------|
| | | по ГОСТу | фотоколориметрическое определение | по ГОСТу | фотоколориметрическое определение | по ГОСТу | фотоколориметрическое определение | по ГОСТу | фотоколориметрическое определение |
| | | | среднее | | среднее | | среднее | | среднее |
| I | 53,5 | 10,53 | 10,8 | 2,56 | 2,57 | 0,052 | 0,059 | 0,110 | 0,120 |
| | | | 10,4 | | 2,50 | | 0,049 | | 0,124 |
| | 10,8 | 11,1 | 10,6 | 2,53 | 2,53 | 0,055 | 0,055 | 0,102 | 0,102 |
| | | | 11,3 | | 2,46 | | 0,045 | | 0,100 |
| II | 58,9 | 12,9 | 11,5 | 3,58 | 3,58 | 0,053 | 0,058 | 0,091 | 0,091 |
| | | | 12,9 | | 3,62 | | 0,048 | | 0,110 |
| | 10,2 | 12,7 | 12,96 | 3,55 | 3,62 | 0,053 | 0,053 | 0,105 | 0,105 |
| | | | 12,5 | | 3,53 | | 0,046 | | 0,100 |
| III | 67,7 | 12,6 | 12,5 | 3,83 | 3,83 | 0,046 | 0,040 | 0,089 | 0,089 |
| | | | 12,4 | | 3,67 | | 0,052 | | 0,088 |
| | 10,1 | 12,1 | 12,17 | 3,86 | 3,86 | 0,059 | 0,059 | 0,059 | 0,059 |
| | | | 12,4 | | 3,91 | | 0,059 | | 0,059 |
| | | 12,0 | | 3,86 | | 0,059 | | 0,059 | |

ЛИТЕРАТУРА

1. Государственные стандарты. Цветные металлы и сплавы. ГОСТ 6689—53, М., 1959.
2. Е. Б. Сендэл. Колориметрические методы, определения следов металлов. Госхимиздат, 1949, стр. 355.
3. Колориметрические методы определения неметаллов. Перевод с англ. под ред. А. И. Бусева. М., 1963, стр. 645.
4. Анализ минерального сырья. Под ред. Ю. Н. Книпович, Ю. В. Морачевского. Л., ГНТИХЛ, 1959, стр. 347.
5. Д. Н. Финкельштейн. Заводская лаборатория, XII, № 11, 1309. (1955).
6. А. К. Бабко, А. Т. Пилипенко. Колориметрический анализ. Госхимиздат, 1951, стр. 284.

А. А. ПОДОЛЕНКО

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИОСЕМИКАРБАЗОНОВ
КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИМ ТИТРОВАНИЕМ

Тиосемикарбазоны применяются в медицине [1] в качестве инсектицидов [2], ядов в борьбе с грызунами [3], в кинематографии и т. д. В аналитической химии [4—6] они применяются при определении металлов, медные комплексы их — как индикаторы при меркуриметрических титрованиях [7]. Кроме того, они представляют научный интерес: изучаются комплексные соединения тиосемикарбазонов с переходными металлами [8, 9]; структурные формулы и строение некоторых тиосемикарбазонов полярографическим методом [10].

Тиосемикарбазоны во многих областях, в частности в медицине, применяются в чистом виде в очень небольших количествах (10^{-6} г). Количественное определение тиосемикарбазонов (до минимальной концентрации 0,02 г) предложено Н. В. Кошкиным [7].

Предлагаемый нами метод дает возможность определять меньшие концентрации — до 10^{-6} г. Определение основано на реакции бромирования тиосемикарбазонов электрогенерированным бромом. Электрогенерирование брома из раствора бромистого калия проходило на генераторном аноде при постоянном токе в 1 ма (с напряжением 1,1 в).

Генераторный анод помещался непосредственно в ячейку. Катод для предотвращения побочных реакций был изолирован в стеклянную трубочку с полупроницаемым дном. Определение конца реакции тиосемикарбазонов с бромом осуществлялось по изменению силы тока (преобразованной в напряжение на ЭПП-09) поляризованных индикаторных электродов. Поляризацию индикаторных электродов (размером 1×1 см²) проводили напряжением 0,5 в.

Выключение генераторной цепи и электросекундомера по достижении эталонного значения — автоматическое. Схема и проверка работы прибора были опубликованы ранее [11]. Ячейкой служил стакан емкостью 25 мл с плотной резиновой пробкой, через которую были пропущены четыре платиновых электрода.

Образцы тиосемикарбазонов были синтезированы Н. В. Гэрбэлэу (Институт химии АН МССР) и любезно нам предоставлены для исследования.

Ход анализа

Для анализа в ячейку наливают 15 мл 1 н. серной кислоты и 1 мл 0,1 н. бромистого калия и включают прибор. При электролизе бромистого калия в электролите появляется свободный бром и увеличивается ток индикаторной цепи. При достижении значения эталонного тока генераторная цепь автоматически выключается. После этой подготовки фона в электролит вводят в навеску анализируемого вещества 0,1—5 мл раствора (полученного растворением около 10 мг тиосемикарбазонов в 100 мл воды, тибон растворяли в спирте*). Устанавливают шкалы секундомеров на нулевые деления. Включают ток электролиза и секундомер. Когда

* Окисление спирта в условиях опыта не происходит [9, 12].

индикаторный ток достигает эталонной величины, генераторный ток и секундомер одновременно отключаются.

Содержание вещества находят подставлением значений в формулу Фарадея ($Q = \frac{M \cdot i \cdot t}{n \cdot F}$).

Число бромирования n определяли подставлением экспериментальных данных (i, t) для известных концентраций в формулу Фарадея ($n = \frac{M \cdot i \cdot t}{Q \cdot F}$).

Таблица 1
Определение числа бромирования тиосемикарбазонов

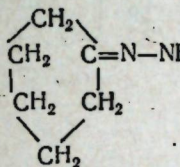
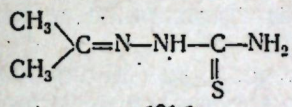
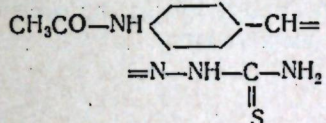
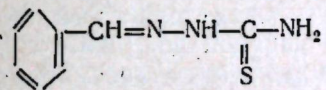
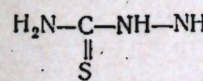
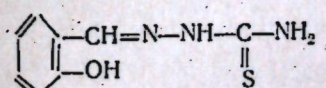
| Название вещества, структурная формула, молекулярный вес | Сила тока, ма | Время, сек | Количество вещества, г | Значение n | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|------------|------------------------|--------------|-------------|
| | | | | вычисленное | округленное |
| Тиосемикарбазон циклогексанона м. в. — 171,2 | 1,0 | 338 | 61 | 9,8 | 10 |
|  | 1,0 | 340 | 61 | 9,8 | 10 |
| Тиосемикарбазон ацетона | 1,0 | 284 | 38 | 10,1 | 10 |
|  | 1,0 | 280 | 38 | 10,0 | 10 |
| м. в. 131,1 | 1,0 | 280 | 38 | 10,0 | 10 |
| Тиосемикарбазон <i>n</i> -ацетаминно-бензальдегида (тибон) м. в. 220,2 | 0,9 0,9 | 283 585 | 58 58 | 10,0 10,1 | 10 10 |
|  | | | | | |
| Тиосемикарбазон бензальдегида м. в. 179,2 | 0,9 | 271 | 45 | 10,0 | 10 |
|  | 0,9 | 274 | 45 | 10,2 | 10 |
| Тиосемикарбазид м. в. 91,1 | 1,1 | 290 | 25 | 12,0 | 12 |
|  | 1,1 | 285 | 25 | 11,0 | 12 |
| Тиосемикарбазон салицилового альдегида м. в. 195,2 | 0,9 | 550 | 72 | 14,0 | 14 |
|  | 0,9 | 545 | 72 | 13,8 | 14 |

Таблица 2

Определение тиосемикарбазонов

| Название вещества | Сила тока, ма | Время генерирования, сек | Взято | Получено | Относительная ошибка, % |
|------------------------------------------------------------------|------------------|--------------------------|-------|----------|----------------------------|
| | | | γ | | |
| Тиосемикарбазон циклогексанола | 1,0 | 677 | 130 | 120 | -8 |
| | 1,0 | 7,9 | 1,3 | 1,4 | +8 |
| Тиосемикарбазон ацетона | 1,1 | 719 | 112 | 107 | -5 |
| | 1,1 | 74 | 11,2 | 11,0 | -2 |
| Тиосемикарбазон л-ацетамино-бен- зальдегида (тибон) | 0,9 | 1256 | 260 | 258 | -1 |
| | 0,9 | 26,3 | 5,2 | 5,4 | +4 |
| Тиосемикарбазон бензальдегида | 0,9 | 1470 | 240 | 246 | +2 |
| | 0,9 | 147 | 24 | 24,6 | +7 |
| Тиосемикарбазид | 1,1 | 1272 | 112 | 110 | -2 |
| | 1,1 | 128 | 11,2 | 11,1 | -1 |
| Тиосемикарбазон салцилового аль- дегида | 0,9 | 520 | 74,0 | 69,9 | -5 |
| | 0,9 | 59 | 7,4 | 7,9 | +7 |
| То же | 0,9 | 55 | 7,4 | 7,3 | -3 |

Данные табл. 2 показывают, что методом кулонометрического титрования можно определять малые количества тиосемикарбазонов до 10^{-6} г вещества в анализируемой пробе. Ошибка определения не превышает $\pm 8\%$.

В процессе работы было обнаружено, что после 20—25 определений может наступить «отравление» индикаторных электродов бромом, которое приводит к невозможности дальнейших определений. Это было отмечено и в работах других авторов [13]. Покрытие платиновых электродов окисной пленкой под влиянием брома мы устраняли электролизом или замыканием электродов накоротко на какой-то промежуток времени (лучше оставлять электроды на ночь накоротко замкнутыми).

Выводы

1. Тиосемикарбазоны определены методом кулонометрического титрования в пределах 1—260 γ с относительной ошибкой до $\pm 8\%$.
2. Установлено, что число бромирования для различных тиосемикарбазонов от 10 до 14.
3. Отмечено явление «отравления» индикаторных электродов генерированным бромом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химия и медицина. Тиосемикарбазоны. Под ред. Г. Н. Першина, М., Медгиз, 1954.
2. R. Praatt, J. Dufrenoy. P. T. Sah. Plant. Physiol. 27, 622, (1952).
3. Мурафуси, Кавагути, Асикова. J. Chem. Soc., Japan Industr. chem. Sec. 56, 373, (1953), РЖХим, 1956, 14212.
4. В. Г. Беликов. «Заводская лаборатория», 25, № 8, 931, (1959).

5. В. Н. Подчайнова и В. Я. Казаков. Жур. аналит. химии, 15, 5, 692, (1960).
6. Ю. П. Китаев и Г. К. Будников. Заводская лаборатория, 28, 7, 806, (1962).
7. Н. В. Кошкин. Журн. аналит. химии, 15, 3, 372, 15, 2, 147, (1960).
8. Н. В. Гэрбэлэу. Комплексные соединения некоторых переходных металлов с тиосемикарбазонами. Автореферат диссертации. Кишинев, 1964.
9. Н. В. Кошкин, Журн. аналит. химии, 20, 5, 534, (1965).
10. Ю. П. Китаев, Г. К. Будников и Е. А. Арбузов. Докл. АН СССР 127, № 4 и № 5, (1959).
11. В. В. Сенкевич, А. А. Сорока, А. А. Подоленко. Изв. АН МССР, 11, 61, (1964).
12. З. В. Масленников, С. С. Денисов и В. П. Музыченко. Заводская лаборатория, 29, 6, 671, (1963).
13. Frederick Baumann, Don D. Gilbert. Analyt. Chem., 35, 9, (1963).

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕКСАХЛОРБУТАДИЕНА В ПРОДУКТАХ ХЛОРИРОВАНИЯ ПОЛИХЛОРБУТАНОВ

При газофазном хлорировании полихлорбутанов с целью промышленного получения ГХБД (гексахлорбутадиена), применяемого для борьбы с филлоксерой [1], в качестве побочных продуктов образуются четыреххлористый углерод, тетрахлорэтилен, гексахлорэтан [2].

Количественное определение ГХБД в этой смеси представляет значительный интерес для контроля процесса газофазного хлорирования полихлорбутанов. Известен спектральный метод определения ГХБД в этой смеси [3]. Ранее указывалось на возможность полярографического определения ГХБД при совместном присутствии с побочными продуктами, получаемыми при газофазном хлорировании полихлорбутанов [4].

В этанольно-водных растворах ГХБД дает четкую волну, пригодную для полярографического определения, с потенциалом полу волны $E_{1/2} = -0,98$ в относительно ртутного дна и $E_{1/2} = -1,34$ в (нас. к. э.) на фоне $0,1-0,3$ М $(C_2H_5)_4NJ$ и $E_{1/2} = -1,54$ в (нас. к. э.) на фоне $0,1$ М $(C_2H_5)_4NBr$ [4, 5]. Известны потенциалы полу волны (нас. к. э.) и других компонентов, получаемых при газофазном хлорировании: четыреххлористый углерод: $E_{1/2} = -0,75$ в и $E_{1/2} = 1,70$ в; тетрахлорэтилен: $E_{1/2} = -1,84$ в; гексахлорэтан: $E_{1/2} = -0,66$ в и $E_{1/2} = -1,84$ в [5, 6].

Как видно, потенциалы полу волны вышеречисленных соединений резко отличаются между собой и, по-видимому, не должны мешать определению ГХБД.

С целью выяснения возможности количественного определения ГХБД были приготовлены искусственные смеси этих компонентов в следующем весовом соотношении (в процентах):

Таблица 1

| Номер искусственной смеси (№№) | ГХБД | Четыреххлористый углерод | Тетрахлорэтилен | Гексахлорэтан |
|--------------------------------|-------|--------------------------|-----------------|---------------|
| 1 | 85,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 |
| 2 | 78,50 | 9,41 | 8,79 | 3,30 |
| 3 | 51,33 | 23,40 | 20,85 | 4,42 |
| 4 | 36,80 | 28,60 | 28,60 | 6,00 |

Искусственные смеси готовились в соответствии с литературными данными [2, 3].

После приготовления стандартных растворов чистого ГХБД и искусственных смесей и построения калибровочного графика были проведены определения ГХБД в искусственных смесях. Результаты анализов сведены в табл. 2 и 3.

Таблица 2

Определение ГХБД в искусственной смеси № 2

| Внесено смеси в моль/л (в пересчете на ГХБД) | Найдено ГХБД в моль/л | % ошибки |
|----------------------------------------------|-----------------------|----------|
| $0,436 \cdot 10^{-4}$ | $0,425 \cdot 10^{-4}$ | -2,52 |
| $0,864 \cdot 10^{-4}$ | $0,855 \cdot 10^{-4}$ | -1,04 |
| $1,284 \cdot 10^{-4}$ | $1,290 \cdot 10^{-4}$ | +0,46 |
| $1,700 \cdot 10^{-4}$ | $1,790 \cdot 10^{-4}$ | +5,29 |

Таблица 3

Определение ГХБД в искусственной смеси № 3

| Внесено смеси в моль/л (в пересчете на ГХБД) | Найдено ГХБД в моль/л | % ошибки |
|----------------------------------------------|-----------------------|----------|
| $0,35 \cdot 10^{-4}$ | $0,33 \cdot 10^{-4}$ | -5,72 |
| $0,53 \cdot 10^{-4}$ | $0,50 \cdot 10^{-4}$ | -5,66 |
| $0,70 \cdot 10^{-4}$ | $0,65 \cdot 10^{-4}$ | -7,15 |

Как видно из табл. 2, при содержании ГХБД в смеси до 78,50% присутствие других компонентов не влияет на его полярографическое определение (аналогичные результаты были получены при определении ГХБД в искусственной смеси № 1). Количественное определение ГХБД, при его содержании в смеси примерно 50%, дает удовлетворительные результаты (табл. 3). Во всех этих определениях форма полярографической волны остается неизменной. При содержании ГХБД в смеси менее 50% количественное определение ГХБД затруднено, волны получаются нечеткие.

Известно, что при газофазном хлорировании полихлорбутанов количественный выход ГХБД допускается не ниже 78—80%; следовательно, полярографический метод определения ГХБД в продуктах хлорирования полихлорбутанов может быть рекомендован для контроля производства газофазного хлорирования полихлорбутанов.

Методика определения

Полярограммы регистрировались полярографом ПЭ-312 системы ЦЛА. Катодом служил капаящий ртутный электрод, а анодом — ртуть. Кислород выдувался водородом, предварительно насыщенным парами

растворителя (этанола). Фоном служил 0,2М $(C_2H_5)_4NJ$ в этанольно-водном растворе (этанол: вода 2:3, 4:1) при температуре $25 \pm 0,1^\circ C$. Характеристика капилляра $m^{2/3} \tau^{1/6} = 2,92 \text{ мг}^{2/3} \text{ сек}^{-1/6}$.

ГХБД, тетрахлорэтилен и гексахлорэтан были получены из института ВНИИХСЗР и имели следующие константы: ГХБД: $-n_D^{20} - 1,5560$, $d_{20}^{20} - 1,6842$; тетрахлорэтилен $-n_D^{20} 1,5059$, $d_{20}^{20} - 1,6247$; гексахлорэтан т. пл. $186 - 187^\circ C$; четыреххлористый углерод — марки х. ч.

Стандартные этанольные растворы ГХБД из искусственных смесей готовились из расчета $\approx 0,10 \text{ г}$ на 10 мл растворителя. Для построения калибровочного графика 10 мл фона вносят в ячейку и продувают водородом в течение получаса, после чего проверяют чистоту фона, а затем проводят количественное определение ГХБД, добавляя в полярографируемый объем по 0,1 мл стандартного раствора ГХБД. Перед снятием полярограммы после каждой новой добавки стандартного раствора ГХБД раствор продувают 15—20 секунд для полного растворения ГХБД (незначительное время продувки не влияет на количественное содержание ГХБД в растворе). При каждом внесении 0,1 мл стандартного раствора ГХБД в полярографируемый раствор, первоначальный объем которого 10 мл, производится перерасчет концентрации ГХБД в растворе. Аналогично снимают полярограммы искусственных смесей. Определение ГХБД в смесях проводится с использованием калибровочного графика.

Выводы

Показана возможность полярографического определения ГХБД в продуктах хлорирования полихлорбутанов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Приц, В. М. Козлов, И. Ф. Слоновский. Защита растений от вредителей и болезней, № 5, 25—26, (1963).
2. Л. М. Коган. Успехи химии, XXXIII, 4, 396—417, (1964).
3. Т. А. Руденко, А. Ф. Васильев. Зав. лаб., ХХІХ, № 5, 563—564, (1963).
4. Ю. С. Ляликов и А. С. Солонярь. Ж. аналит. химии, XX, № 11, 1228—1230, (1965).
5. Л. Г. Феоктистов, А. С. Солонярь, Ю. С. Ляликов. Ж. общ. химии, 37, 795 (1967).
6. M. v. Stackelberg, W. Stracke, Z. Electrochem, 53, 118 (1949).

ОБ ОПЫТЕ ПРИМЕНЕНИЯ ТРИЛОНА Б В ПЕРЕМЕННОТОКОВОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ

Переменнотоковая полярография находит все более широкое применение при анализе как неорганических, так и органических веществ. Это объясняется тем, что она имеет большие возможности: с ее помощью можно разделить элементы с близкими потенциалами полувольт, разделить одни ионы в присутствии других и т. д. Однако в переменнотоковой полярографии еще мало применяются органические реактивы.

Цель настоящего сообщения состоит в том, чтобы показать возможность применения трилона Б (натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты) в переменнотоковой полярографии.

Как известно, трилон Б образует комплексные соединения с катионами кальция, магния, кадмия, индия и многими другими [1].

Как же сказывается влияние трилона Б как комплексообразователя на высоты переменнотоковых пиков? В качестве примера мы рассмотрели случаи для индия, кадмия и таллия. Константа нестойкости комплекса трилона Б с индием равна 24,9, с кадмием 16,46, а с таллием трилон Б не образует комплексного соединения [1].

Работу проводили на полярографе переменного тока КАП-225у в обычной ячейке; катодом служил ртутный капельный электрод, анодом — донная ртуть. Трилон Б применяли перекристаллизованный. В качестве фона использовали 1М хлористый калий, из которого кислород удаляли водородом, полученным электролитическим способом.

В указанных выше условиях получили пик индия при $E_n = -0,55 \text{ в}$. После добавления трилона Б высота пика резко уменьшалась (рис. 1) и потенциал пика сдвигался в более отрицательную область. Этого и следовало ожидать, так как вследствие образования очень устойчивого комплекса потенциалы восстановления сдвигаются к отрицательным значениям.

Пик кадмия наблюдали при $E_n = -0,62 \text{ в}$. После добавления органического реактива этот пик уменьшался, затем исчезал; постепенно рос пик при $E_n = -1,1 \text{ в}$ (рис. 2).

Пик таллия получили при $E_n = -0,46 \text{ в}$. После добавления трилона Б пик, естественно, не уменьшился. Таллий можно снимать, используя в качестве фона трилон Б. На рис. 3 показан пик таллия на фоне 0,1 М трилона Б ($E_n = -0,50 \text{ в}$).

На фоне трилона Б был снят и кадмий большой концентрации (0,1 М) (рис. 4). Пик регистрировали при $-1,1 \text{ в}$ и наблюдали его увеличение с ростом концентрации кадмия.

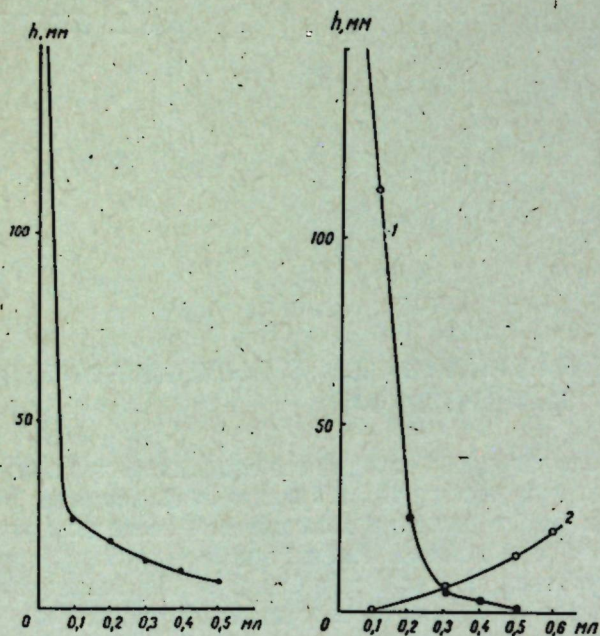


Рис. 1. Уменьшение высоты пика индия (0,01 мг/мл) при добавлении 0,01 М трилона Б

Рис. 2. Уменьшение высоты пика кадмия (0,02 мг/мл) при добавлении 0,01 М трилона Б (1) и появление пика при -1,1 в (2)

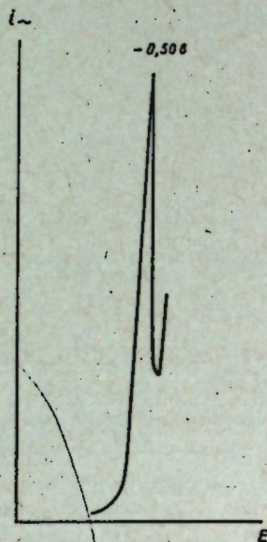


Рис. 3. Пик таллия (0,01 мг/мл) на фоне 0,1 М трилона Б

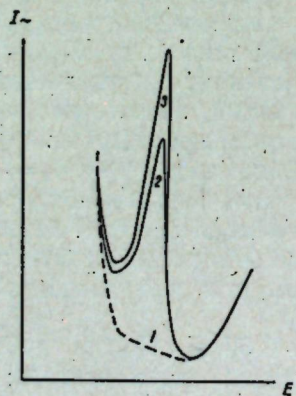


Рис. 4. Пик кадмия на фоне 0,1 М трилона Б: 1—линия фона; 2—после добавления 0,5 мл 0,1 М хлористого кадмия; 3—после добавления 0,5 мл 0,1 М хлористого кадмия

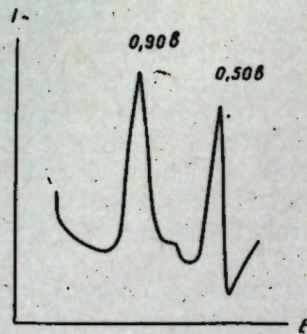


Рис. 5. Появление пиков в присутствии сульфита

Используя в качестве фона 1 М хлористый калий, для быстроты кислород стали удалять с помощью сульфита. При добавлении 0,1 М трилона Б наблюдали два пика с $E_p = -0,50$ и $-0,90$ в (рис. 5). Были исследованы зависимость высот этих пиков от концентрации сульфита и влияние рН. Оказалось, что высоты этих пиков практически не зависят от концентрации сульфита. Зависимость от рН показана на рис. 6.

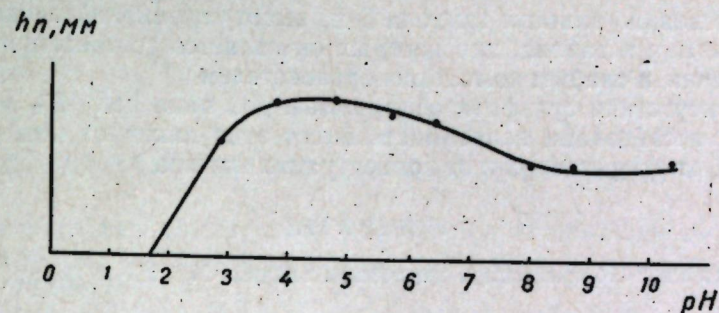


Рис. 6. Зависимость высот пиков, полученных в присутствии сульфита, от рН раствора

При добавлении ионов магния оба пика растут (рис. 7). Как видно из рис. 7, зависимость высот пиков от концентрации магния графически выражается двумя прямолинейными участками.

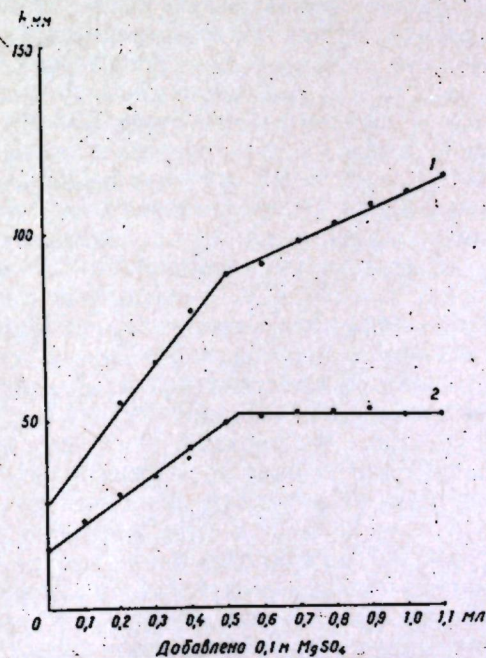


Рис. 7. Зависимость высот пиков, полученных в присутствии сульфита, от концентрации ионов магния:

1 — для первого пика, 2 — для второго пика

Если в качестве фона использовать 0,1 М трилон Б, то после добавления сульфита тоже появляются два пика при тех же потенциалах; концентрация добавленного сульфита не оказывает практического влияния на их высоты. При добавлении ионов магния высоты пиков почти не изменялись.

Выводы

Исследовано влияние трилона Б на высоту переменноточковых пиков индия, кадмия и таллия, для которых он является соответственно сильным, средним и слабым комплексообразователем.

В присутствии сульфита обнаружены два пика при $E_p = -0,50$ и $-0,90$ в; исследована зависимость высот этих пиков от концентрации сульфита, от рН раствора и от концентрации магния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Пршибил. Комплексоны в химическом анализе, М., Изд-во иностр. лит., 1960.

А. М. ШУР, М. М. ФИЛИМОНОВА

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВИНИЛХЛОРАЦЕТАТА

За последние годы значительно усилился интерес к поливинилхлор-ацетату, одному из первых винильных полимеров, получивших промышленное применение.

Уайли и Браудер [1] изучали влияние различных факторов на скорость полимеризации винилхлор-ацетата в блоке и растворе, а также некоторые свойства полимеров. Макфарланд и др. [2] определяли стойкость поливинилхлор-ацетатных пленок к воде и окислителям, Ферри и сотр. [3] исследовали электрические свойства этого полимера, а Уарнер [4] предложил использовать его для изоляции электрических проводов. В соответствии с Французским патентом 1.194.794 [5] введение поливинилхлор-ацетата в состав бумаги улучшает ее прочность и водостойкость.

Заметно возросло число исследований, посвященных сополимерам винилхлор-ацетата. Например, Хэм и Ганн [6], изучая сополимеризацию винилхлор-ацетата и акрилонитрила, показали, что введение сравнительно небольшого числа остатков винилхлор-ацетата в макромолекулу с последующей обработкой третичными аминами резко увеличивает восприимчивость полимера к кислотным красителям. Использование винилхлор-ацетата для улучшения окрашиваемости синтетических волокон также нашло отражение в многочисленных патентных заявках [7]. Кроме того, сополимеры винилхлор-ацетата были предложены в качестве добавки к бумажной массе, для обработки текстильных материалов, для приготовления привитых сополимеров и т. д. [8].

Винилхлор-ацетат является ценным исходным продуктом для синтеза новых мономеров и полимеров за счет замещения хлора кислотного остатка. Таким путем были приготовлены [9] виниловые эфиры йод-, бром-, тиоциан- и диалкиламинохлоридов, виниловые эфиры фосфорорганических кислот и т. д. Е. Н. Ростовский с сотр. [10] провели ряд подобных исследований с поливинилхлор-ацетатом и доказали возможность осуществления перегруппировки Арбузова при реакции поливинилхлор-ацетата с трифенилфосфитом [11].

Как видно из далеко не полного обзора литературы, ведущую роль в исследованиях по винилхлор-ацетату играют сополимеризация его с другими мономерами и замещение хлора на нуклеофильные группы. Для выяснения оптимальных условий проведения этих реакций с целью достижения максимальных выходов и для установления состава и строения полученных сополимеров необходимы надежные аналитические методы, позволяющие определять содержание винилхлор-ацетата в мономерных смесях и судить о подвижности галогена в кислотном остатке.

В настоящей работе, посвященной полярографическому поведению винилхлорацетата, было доказано, что этот эфир может быть определен как по волне восстановления хлора, так и по количеству ацетальдегида, образующегося при гидролизе мономера. Первый метод представляет интерес для анализа смесей винилхлорацетата со сложными виниловыми эфирами, не содержащими хлора, а второй — для количественного определения винилхлорацетата в присутствии прочих мономеров. Разработанный полярографический метод позволил нам подойти к задаче раздельного изучения кинетики замещения хлора и скорости гидролиза винилхлорацетата и тем самым дать сравнительную оценку подвижностей хлора и винильной группы, что очень важно для отыскания условий, благоприятствующих течению реакции в желаемом направлении (замещение или гидролиз).

Экспериментальная часть

Полярографические измерения проводились на полярографе ПЭ-312 с ртутным капельным электродом, обладающим следующими характеристиками: $m=0,802$ мг/сек и $t=1,8$ сек (при $E_{1/2}=-2,3$ в). Анодом служил насыщенный каломельный электрод и донная ртуть. Постоянство температуры обеспечивалось подачей воды в рубашку ячейки из ультратермостата. Объем фона равнялся 5 мл. Буферные растворы с рН=5,5—11,2 готовились путем титрования 0,04 н. H_3BO_3 , 0,04 н. H_3PO_4 и 0,04 н. уксусной кислоты раствором 0,2 н. $[(C_2H_5)_4N]OH$. Измерения рН проводились на рН-метре типа ЛП-58 со стеклянным электродом. Растворителем для приготовления фонов и буферов служил 60%-ный водный этанол, предварительно освобожденный от альдегидов. Винилхлорацетат перегонялся в вакууме, для полярографирования отбиралась фракция с константами $n^{20}_d = 1,4451$, т. к. 83° при 36 мм рт. ст.

На фоне буферных растворов с рН=5,5—8 винилхлорацетат дает одну волну с $E_{1/2}=-1,39$ в (по отношению к каломельному электроду), высота которой не изменяется от времени (рис. 1). С увеличением рН растворов до 10,5—11,5 $E_{1/2}$ этой волны сдвигается в отрицательную область (рис. 2); кроме того, высота волны постепенно снижается (рис. 3, кривые 1 и 2). Начиная с рН=10 появляется вторая волна, высота которой увеличивается со временем (рис. 3, кривые 3 и 4). В сильно щелочной среде 0,05 н. $[(C_2H_5)_4N]OH$ высота ее не меняется во времени, а $E_{1/2}$ приобретает значение $-2,03$ в по отношению к каломельному электроду (рис. 4).

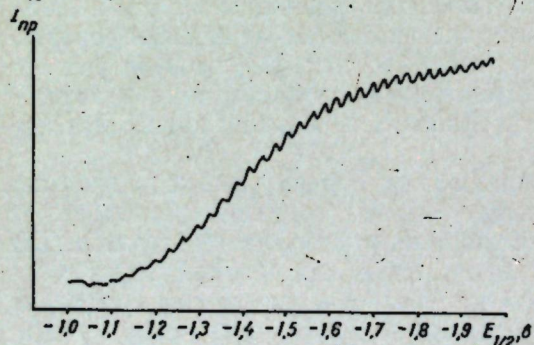


Рис. 1. Полярографическая волна винилхлорацетата; $C=0,72$ ммоль/л, рН=7,7

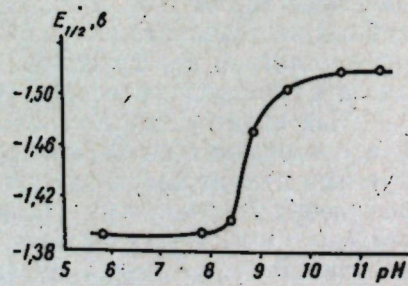


Рис. 2. Зависимость $E_{1/2}$ от рН среды

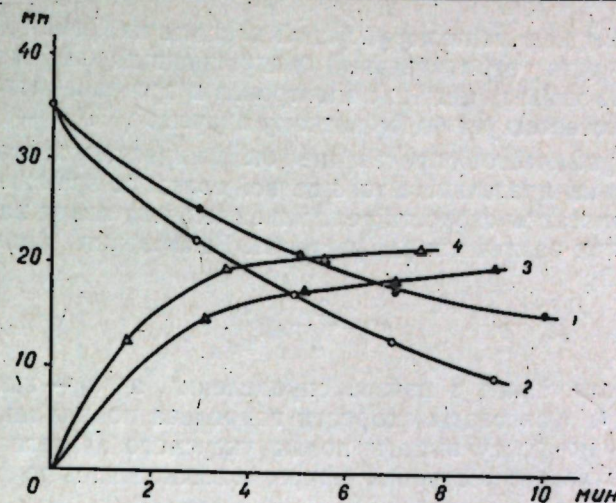


Рис. 3. Зависимость высоты полярографических волн от времени:

1 и 2 — для волны восстановления хлора, рН=10,5; 11,2 соответственно; 3 и 4 — для волны уксусного альдегида, рН=10,5; 14,2 соответственно

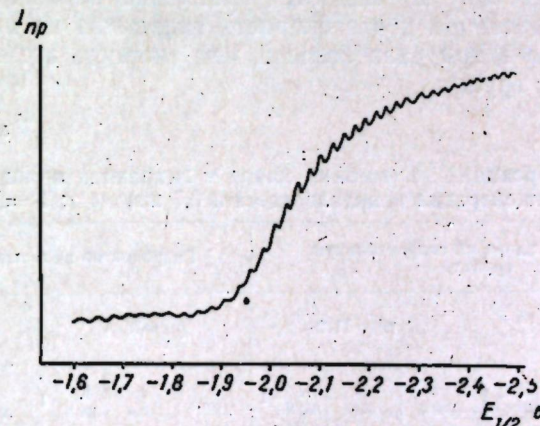


Рис. 4. Полярографическая волна уксусного альдегида, образующегося в результате гидролиза винилхлорацетата. Фон — 0,05 н. $[(C_2H_5)_4N]OH$ $C=0,6$ ммоль/л

Падение величины предельного тока первой волны связано, по-видимому, с замещением хлора кислотного остатка винилхлорацетата на гидроксильную группу в то время, как появление второй волны и ее рост — с образованием уксусного альдегида в результате гидролиза этого эфира [12]. Сдвиг $E_{1/2}$ первой волны в отрицательную область при изменении рН от 5,5 до 11,5, очевидно, объясняется гидролизом винилхлорацетата и появлением вследствие этого хлорацетатных ионов с отрицательным заряженным кислородом, благоприятствующим смещению электронов в сторону хлора. Так как при этом усиливается отрицательный заряд на хлоре, восстановление происходит труднее и $E_{1/2}$ увеличивается до $-1,52$ в, что близко к значению $E_{1/2}$, равному $-1,56$ в, приведенному в

литературе [13] для монохлоруксусной кислоты на фоне 0,1 н. NaOH, у винилхлорацетата отрицательный индукционный эффект винильной группы [14] вызывает смещение электронов в противоположном направлении, что соответствует более низкому значению $E_{1/2} = -1,39$ в.

Полярографическое определение убыли винилхлорацетата по уменьшению величины предельного тока первой волны со временем позволило вычислить константы скорости реакции замещения хлора на гидроксильную группу при различных рН раствора. Вычисления проводились по уравнению [15]:

$$k = \frac{2,3}{t} \lg \frac{h_0}{h_t},$$

где h_0 — высота волны в начале определения, а h_t — высота волны через время t . Константы скорости гидролиза по винильной группе определялись по росту высоты волны уксусного альдегида, образующегося в результате омыления эфира, и вычислялись по формуле [16]:

$$k = \frac{2,3}{t} \lg \frac{h_\infty}{h_\infty - h_t},$$

где h_t имеет прежнее значение, а h_∞ — высота волны по окончании реакции. Полученные результаты (табл. 1) показывают, что обе реакции (замещения и гидролиз) подчиняются уравнению первого порядка при постоянном рН раствора и что скорость гидролиза по винильной группе приблизительно в три раза больше, чем скорость замещения хлора на гидроксильную группу.

Таблица 1

Скорость реакции замещения хлора и гидролиза винилхлорацетата (концентрация винилхлорацетата 0,7 ммоль/л; $T = 20^\circ\text{C}$)

| Замещение хлора на гидроксильную группу | | | Гидролиз по винильной группе | | | | | | | | |
|-----------------------------------------|-----------|-------------------------------|------------------------------|-----------|-------------------------------|------------------------|-----------|-------------------------------|------------------------|-----------|-------------------------------|
| рН=10,5 | | | рН=11,2 | | | рН=10,5 | | | рН=11,2 | | |
| t мин | h мм | K_{-1} мин ⁻¹ | t мин | h мм | K_{-1} мин ⁻¹ | t мин | h мм | K_{-1} мин ⁻¹ | t мин | h мм | K_{-1} мин ⁻¹ |
| 0 | 35 | — | 0 | 35 | — | 3,1 | 14 | 0,30 | 1,5 | 12,5 | 0,46 |
| 3 | 25,5 | 0,104 | 2,9 | 22,5 | 0,15 | 5 | 17 | 0,28 | 3,5 | 20 | 0,46 |
| 5 | 21,5 | 0,098 | 4,9 | 17,5 | 0,14 | 7 | 19 | 0,25 | 5,5 | 22,5 | 0,42 |
| 7 | 18 | 0,094 | 6,9 | 13 | 0,14 | 9 | 20,5 | 0,25 | 7,5 | 24 | 0,43 |
| 10 | 14 | 0,092 | 9 | 9,5 | 0,14 | 23 | — | — | 25 | — | — |
| $K_{\text{ср}} = 0,097$ | | | $K_{\text{ср}} = 0,14$ | | | $K_{\text{ср}} = 0,27$ | | | $K_{\text{ср}} = 0,44$ | | |

Как показали наши исследования, количественное определение винилхлорацетата можно проводить или по первой волне восстановления хлора или косвенно по волне уксусного альдегида.

В первом случае лучше всего пользоваться нейтральными фонами, когда не наблюдается замещение хлора на гидроксильную группу, хотя также возможно применение слабо кислых и слабо щелочных буферных растворов (рН=5,5—8). Как видно на рис. 5, на фоне 0,05 М $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{OH}$

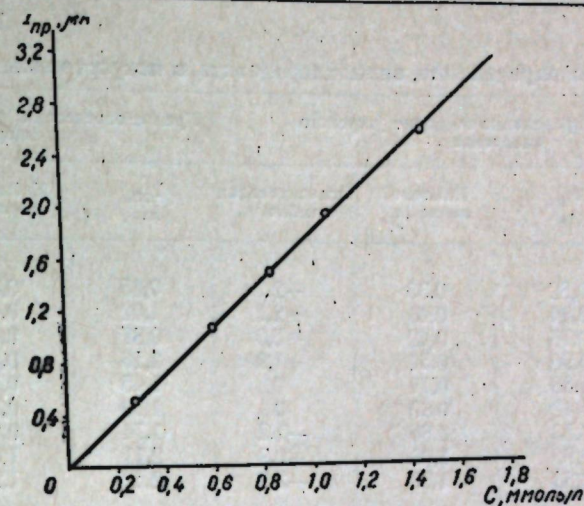


Рис. 5. Зависимость величины предельного тока от концентрации винилхлорацетата для волны восстановления хлора

хорошо соблюдается прямая пропорциональность между величиной предельного тока и концентрацией винилхлорацетата в растворе. В косвенном методе определение производится на щелочных фонах; при этом на фоне 0,05 н. $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{OH}$ предельный ток уксусного альдегида образующегося вследствие гидролиза, пропорционален концентрации винилхлорацетата (рис. 6).

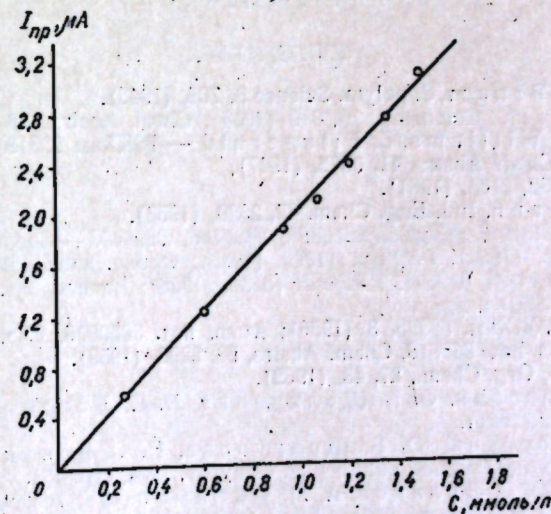


Рис. 6. Зависимость величины предельного тока уксусного альдегида от концентрации винилхлорацетата

Опыты, проведенные на искусственных смесях, показали, что винилхлорацетат может быть определен как по первой волне восстановления хлора на нейтральном фоне, так и по волне ацетальдегида на щелочных фонах, разряжающихся в далекой отрицательной области потенциалов (табл. 2).

Таблица 2

Результаты определения винилхлорацетата в искусственных смесях

| Косвенное определение по волне уксусного альдегида | | | | Прямое определение по волне восстановления хлора | | |
|----------------------------------------------------|---------------|------------------|-------------------------|--------------------------------------------------|------------------|-------------------------|
| Взято, ммоль/л | $I_{пр}$, ма | Найдено, ммоль/л | Относительная ошибка, % | $I_{пр}$, ма | Найдено, ммоль/л | Относительная ошибка, % |
| 0,34 | 0,62 | 0,35 | +2,7 | 0,65 | 0,32 | -5,9 |
| 0,47 | 0,84 | 0,48 | +2,1 | 1,02 | 0,48 | +2,1 |
| 0,40 | 0,76 | 0,42 | +5,0 | 0,87 | 0,42 | +5,0 |
| 0,53 | 0,96 | 0,54 | +1,9 | 1,16 | 0,56 | +5,6 |
| 0,74 | 1,33 | 0,74 | 0 | 1,45 | 0,71 | -4,0 |
| 0,80 | 1,42 | 0,80 | 0 | 1,60 | 0,78 | -2,5 |
| 0,87 | 1,53 | 0,86 | -1,2 | 1,74 | 0,85 | -2,3 |
| 1,07 | 1,96 | 1,08 | +0,9 | 2,11 | 1,04 | -2,7 |
| 1,34 | 2,33 | 1,30 | -2,9 | 2,62 | 1,28 | -4,5 |

Выводы

1. Изучение полярографического поведения винилхлорацетата показало, что определение его можно проводить на нейтральных фонах по волне восстановления хлора или на щелочных фонах по волне уксусного альдегида, образующегося в результате гидролиза эфира.

2. Установлено, что в щелочных средах гидролиз винилхлорацетата по винильной группе протекает приблизительно в три раза быстрее, чем замещение хлора на гидроксильную группу.

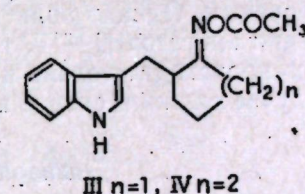
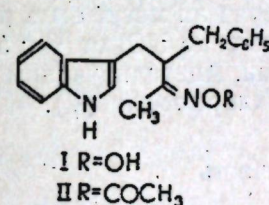
ЛИТЕРАТУРА

1. R. Wiley, G. Brauer, J. Polym. Science 3, 708, (1948).
2. R. McFarland, Corrosion, 10, 349 (1954), Chem. Abstrs., 48, 14243a, (1954).
3. J. Ferry, M. Williams, E. Fitzgerald — РЖХим 22618 (1956).
4. A. Warner, Chem. Abstrs, 41, 6075, (1947).
5. Chem. Abstrs, 55, 2103, (1961).
6. G. Ham, P. Gann, Ind. Eng. Chem. 45, 2320, (1953).
7. Амер. пат. 2613196, 2656325, 2656326, 2653166, 2696483 — Chem. Abstrs., 48, 9751, 3038, 10061e, (1954), РМХим. 11399, (1956); Франц. пат. 1057137, РЖХим. 49016, (1956); Пат. ФРГ 949648, РЖХим. 13198, (1958); Японск. пат. 3562, Chem. Abstrs. 53, 20819, (1959) и др.
8. A. Servie, РЖХим. 52235, 3 (1956); Амер. пат. 3050506, Chem. Abstrs. 57, 14037 (1962), Итал. пат. 565618, Chem. Abstrs, 53, 2298, (1959).
9. M. Hauser, J. Org. Chem., 27, 43, (1962).
10. Е. Н. Ростовский, О. В. Щелкунова, Н. С. Бондарева. Высокомолек. соед., 3, 971, (1961).
11. Е. Н. Ростовский, О. В. Щелкунова, Н. С. Бондарева. Химические свойства и модификация полимеров. «Наука», 1964, стр. 151.
12. А. М. Шур, Ю. С. Ляликов, А. М. Филимонова. Тезисы докладов совещания по полярографии в химии и технологии полимеров, Харьков, 1964, стр. 37.
13. Реакции и методы исследования органических соединений, кн. 5. Госхимиздат, 1957, стр. 102.
14. К. Д. Неницеску. Органическая химия, т. 2, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 40.
15. К. П. Мищенко, А. А. Равдель, Практические работы по физической химии, Госхимиздат, 1961, стр. 246.
16. J. Neugovský, J. Smoler, Collection Czechoslov. Chem. Commun, 4, 521, (1932).

А. А. СЕМЕНОВ

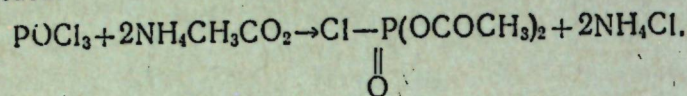
СПОСОБ АЦЕТИЛИРОВАНИЯ ОКСИМОВ

При изучении бекмановской перегруппировки оксимов β -(3-индолил)-кетонс мы обработали оксим 3-скатил-4-фенилбутанона-2 (I) раствором, полученным при добавлении хлорокиси фосфора к ацетату аммония в холодной уксусной кислоте. При этом обнаружилось, что I с количественным выходом превращается в ацетильное производное II, которое было получено ранее другим методом [1]. Эта реакция оказалась общим способом ацетилирования. С ее использованием были получены ацетаты циклических оксимов III и IV, а также циклогексаноксима и оксима ацетофенона. Спирты и фенолы также подвергались ацетилированию, но выходы при этом были ниже.

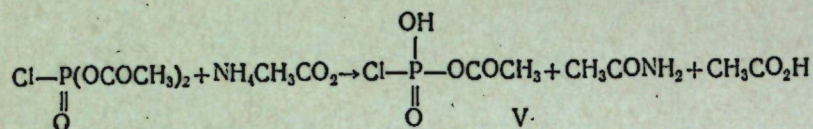


Чтобы уяснить природу ацетилирующего средства, мы предприняли более подробное изучение реакции между хлорокисью фосфора и ацетатом аммония. При использовании молярных соотношений реагирующих компонентов 1:3 и проведении реакции в нитрометане можно отделить два эквивалента хлорида аммония, а из фильтрата при пропускании сухого хлористого водорода выпадает один эквивалент хлоргидрата ацетамида. Если полученный раствор подвергнуть нагреванию, то выделяется хлористый водород и образуется нерастворимый продукт в виде очень вязкой жидкости. Инфракрасный спектр его показывает наличие связей P=O, P—O—P, P—O—C и COO. Кроме того, в реакционной смеси присутствует летучее вещество, которое невозможно отделить от растворителя перегонкой. Однако если проводить реакцию в нитробензоле, то можно отогнать жидкость, кипящую в широких пределах, ИКС которой подобен приведенному выше. Это вещество быстро полимеризуется при стоянии.

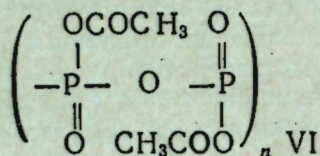
Исходя из этих данных, мы предположили следующую схему протекания реакции. Сначала одна молекула POCl_3 реагирует с двумя молекулами ацетата:



Промежуточный диацетилхлорфосфат ацетирует оставшуюся молекулу аммонийной соли:



При нагревании V теряет молекулу хлористого водорода, превращаясь в ацетилполифосфат VI.



В качестве первого продукта, возможно, образуется ацетилметафосфат (CH_3COPO_2). Разница между «летучим» и «нелетучим» продуктом, очевидно, заключается лишь в степени полимеризации. В химическом отношении эти смешанные ангидриды выступают как ацетилирующие агенты. Например, «летучий» ацетилполифосфат в уксуснокислом и пиридиновом растворе, а также без растворителя легко ацетирует спирты, амины и оксиды. Однако полифосфаты VI вряд ли могут быть причиной образования ацетатов II—IV, так как отщепление HCl от V с заметной скоростью происходит только при нагревании. Ацетилирующим агентом в этом случае служил скорее всего ацетилхлорфосфат (V).

Экспериментальная часть

Ацетат оксима 3-скатил-4-фенилбутанона-2 (II).

К раствору 790 мг ацетата аммония в 8 мл ледяной уксусной кислоты при охлаждении добавили 515 мг хлорокиси фосфора и затем 820 мг оксима 3-скатил-4-фенилбутанона-2. Через час раствор вылили в воду, нейтрализовали поташом и экстрагировали этилацетатом. Получено 850 мг продукта (95%).

Т.пл. 163—164° (из ацетона). ИКС, см^{-1} : 750 (аром. ядро), 950 (N—O), 1110 (N—O—C), 1220 (CH_3CO), 1270 (C—O), 1640 (C=N), 1740 (COO), 3340 (NH).

Найдено, %: C 75,9; 75,8. H 6,8; 6,6. N 8,2; 8,2. $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: C 75,4; H 6,6; N 8,4.

Ацетат оксима 2-скатилциклопентанона (III).

Получен аналогично II из оксима 2-скатилциклопентанона.

Комплекс с 1,3,5-тринитробензолом. Т. пл. 159—160° (из этилацетата).

Найдено, %: C 54,5; 54,4. H 4,2; 4,3. N 14,5; 14,6. $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_8$.
Вычислено, %: C 54,6. H 4,5. N 14,4.

Ацетат оксима 2-скатилциклогексанона (IV).

Получен аналогично II из оксима 2-скатилциклогексанона. Т. пл. 189,5—190,5 (из хлороформа).

Найдено, %: C 73,6; 73,1. H 6,8; 7,0. N 9,8; 10,0. $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$.

Вычислено, %: C 71,9. H 7,0. N 9,8.

Аналогично получен ацетат циклогексаноноксима с константами, соответствующими литературным данным.

Получение «нелетучего» ацетилполифосфата

К 650 мг хлорокиси фосфора в 4 мл нитрометана при 5—10° добавили 980 мг ацетата аммония и перемешивали при этой температуре 3 часа. Отфильтровали 450 мг хлористого аммония. Через фильтрат пропустили ток сухого хлористого водорода и отделили 400 мг хлоргидрата ацетамида. Оставшийся раствор нагревали 0,5 часа на водяной бане и растворитель отгоняли в вакууме. В остатке получено 520 мг очень вязкой жидкости, ИКС которой имел полосы поглощения: 935 см^{-1} (P—O—P), 1050 см^{-1} (P—O—C), 1270 см^{-1} (P=O), 1410 см^{-1} (CH_3), 1735 см^{-1} (COO), 2700 см^{-1} (P—OH), 2970 см^{-1} (CH_3), 3030 и 3210 см^{-1} .

Получение «летучего» ацетилполифосфата

К 20,1 г ацетата аммония в 80 мл нитробензола добавили 13,26 г хлорокиси фосфора и смесь перемешивали 10 часов при комнатной температуре. Осадок отфильтровали, а раствор нагревали до 130°. При этом в пределах 50—100° отогналось 4,5 г бесцветной жидкости.

ИКС, см^{-1} : 960 (P—O—P), 1025 (P—O—C), 1290 (P=O), 1420 и 2970 (CH_3), 1790 (COO), 2700 (P—OH), 3030, 3100.

Ацетилирующие свойства ацетилполифосфата

К 1,2 ммоль «летучего» ацетилполифосфата (в расчете на ацетилметафосфат) в пиридине, уксусной кислоте или без растворителя при охлаждении добавляли 1 ммоль ацетилируемого соединения и через 2 часа выделяли ацетильные производные. Таким путем получены этилацетат и амилацетат из этилового и амилового спиртов, ацетамид из анилина и ацетат оксима ацетофенона из оксима ацетофенона.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Семенов, И. В. Терентьева, Хим. гетероцикл. соед. (в печати).

ОБ ОДНОМ СОЕДИНЕНИИ ИЗ ЗОЛОТАРНИКА КАНАДСКОГО

В литературе [1] сообщалось об изучении сесквитерпеноидов, выделенных из золотарника канадского (*Solidago canadensis* L., семейство сложноцветных). Авторы отмечали, что наряду с выделенными и изученными ими сесквитерпенами в качестве побочного продукта в петролейно-эфирном экстракте растения находилось некоторое количество вещества $C_{20}H_{34}O$, которое дальнейшим исследованиям не подвергалось.

Дитерпеноиды такого состава выделены раньше из экстрактов лаванды (*Lavandula vera* D. C., семейство губоцветных) [2], а следовательно, данное вещество могло бы представить интерес с биогенетической и таксономической точек зрения. Поэтому мы занялись детальным изучением этого соединения.

Выделенное нами вещество (I) из петролейно-эфирного экстракта растения имеет идентичные ИК спектры и температуру плавления с образцом, присланным чешскими авторами. Однако элементарный состав его после сушки в вакууме при 100° соответствует составу $C_{29}H_{48}O$.

Как показали опыты, это соединение не является дитерпеном, а представляет собой сравнительно редкий фитостерин- α -спинастерин.

Имеющая место ошибка в определении элементарного состава I связана, вероятно, с тем, что вышеуказанные авторы имели дело с гидратом этого стерина $C_{29}H_{48}O \cdot \frac{1}{2} H_2O$, состав которого почти соответствует также формуле $C_{29}H_{48}O$.

ИК спектр I близок к спектрам некоторых стеринов, в частности β -ситостерина, и отличается лишь некоторыми полосами в области скелетных колебаний. Вещество I и β -ситостерин имеют также одинаковые значения R_f на хроматограммах. Это сходство дает основание считать соединение I относящимся к группе стеринов. Он образует ацетат и п-нитробензоат, константы которого отвечают ацетату и п-нитробензоату α -спинастерина, выделенного из шпината [3] и некоторых видов арбуза [4]. При окислении I хромовым ангидридом в пиридине получен кетон $C_{29}H_{46}O$, окончательно подтвердивший принадлежность этого соединения к группе стеринов.

Экспериментальная часть

Хроматографическое разделение экстракта. 10 г петролейно-эфирного экстракта наземной части растения хроматографировали на 200 г окиси алюминия (акт. III). Элюирование вели последовательно петролейным эфиром, смесью петролейного эфира с бензолом (10:1 и 5:1), бензолом,

смесью бензол-эфир (10:1) и чистым эфиром. Контроль фракций осуществлялся методом тонкослойной хроматографии на закрепленном слое окиси алюминия, закрепленном слое силикагеля и силикагеля с азотно-кислым серебром.

Петролейно-эфирные фракции содержат, как это уже известно [1], β -кадинен, β -карнофилен, γ -селинен и парафиновые углеводороды. В фракциях, элюированных смесью петролейного эфира с бензолом, обнаружены воскообразные вещества и смесь сложных эфиров. Бензолом вымыт циклоколоренон, а смесью бензол-эфир (5:1) β -ситостерин (т. пл. 137° , проба смешения с известным образцом не дает депрессии температуры плавления, ИК спектры идентичны).

Серным эфиром (300 мл) вымыт сырой I (0,7 г). После трех кристаллизаций из смеси петролейного эфира с бензолом получены пластинки с т. пл. $167-168^\circ$, проба смешения с известным "дитерпеноидом" (I) не дает депрессии, ИК спектры этих веществ идентичны. ν_{\max} (вазелиновое масло): $3550, 3350 \text{ см}^{-1}$ (OH); $1665, 830 \text{ см}^{-1}$ ($>C=CH-$). После сушки в вакууме (3 часа, 100°). Найдено, %: C 84,70; H 11,79. $C_{29}H_{48}O$. Вычислено, %: C 84,40; H 11,72.

Ацелирование I. 100 мг I растворили в 3 мл сухого пиридина. К раствору добавили 1 мл уксусного ангидрида и оставили стоять 18 часов при комнатной температуре. Затем разбавили водой, экстрагировали три раза эфиром, эфирные вытяжки мыли 2% серной кислотой, водой и сушили сульфатом натрия. Эфир отогнали, остаток кристаллизовали из смеси бензол-этанол. Получены пластинки с т. пл. $181-183^\circ$ (литературные данные для ацетата α -спинастерина [5] $183-185^\circ$), выход 80 мг.

п-Нитробензоат I. К раствору 70 мг I в 1,5 мл сухого пиридина добавили раствор 140 мг п-нитробензоилхлорида в 1 мл сухого бензола. Смесь оставили стоять 30 часов при комнатной температуре. Затем разбавили водой, экстрагировали эфиром, эфирные вытяжки промыли 2% раствором серной кислоты, водой и сушили сульфатом натрия. Эфир отогнали, а остаток хроматографировали на 1 г окиси алюминия (акт. III). Смесью бензол-эфир (1:1) (30 мл) вымыт п-нитробензоат (45 мг), который после кристаллизации из этилацетата плавится при $215-217^\circ$ (литературные данные [5] для α -спинастерина $217-218^\circ$).

Окисление I хромовым ангидридом. 200 мг вещества растворили в 3 мл сухого пиридина. Этот раствор добавляли по каплям к комплексу, приготовленному из 0,5 г хромового ангидрида и 5 мл пиридина. Смесь выдержали 18 часов при комнатной температуре. Затем разбавили водой, экстрагировали эфиром. Эфир промыли серной кислотой, водой, сушили сульфатом натрия и отогнали. Остаток (180 мг) хроматографировали на 9 г окиси алюминия (акт. III). Смесью петролейный эфир-бензол (1:1) (50 мл) вымыто 120 мг вещества. После двух кристаллизаций из петролейного эфира с бензолом (6:1) т. пл. $172,5-173,5^\circ$. ν_{\max} (CCl_4): 1670 см^{-1} (двойная связь), 1725 см^{-1} (CO). Найдено, %: C 84,70; H 11,25. $C_{29}H_{46}O$. Вычислено, %: C 84,81; H 11,29.

2,4-динитрофенилгидразон имеет т. пл. $198-200^\circ$ (с разложением).

Мы благодарны доктору И. Кржепникскому (Институт химии и биохимии Чехословацкой АН) за предоставленный нам образец вещества I и экстракта золотарника канадского.

Выводы

Вещество, выделенное ранее из золотарника канадского под названием дитерпенового спирта, представляет собой α -спинастерин.

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Krepinsky, V. Herout. Coll., 27, 2459 (1962).
2. Г. В. Лазурьевский, Б. Н. Кальян. Ученые записки КГУ, 1960, V, 59.
3. M. S. Hart, F. W. Heyl. J. Biol. Chem., 95, 311 (1932).
4. B. Hamilton, W. O. Kermock. J. Chem. Soc., 1952, 5051.
5. W. Karrer. Konstitution and Vorkommen der Organischen Pflanzenstoffe Birkhauser Verlag, Basel-Stuttgart, 1958, стр. 860.

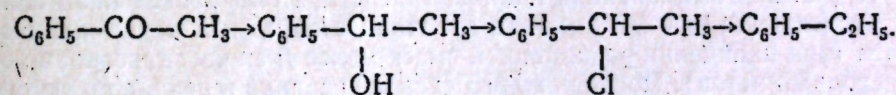
Ю. М. РЕВЕНКО, А. А. ШАМШУРИН

СИНТЕЗЫ В РЯДУ γ -ЗАМЕЩЕННЫХ РЕЗОРЦИНА.
Сообщение VII. О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ
РЕАКЦИИ КЛЕММЕНСЕНА В РЯДУ γ -АЦИЛРЕЗОРЦИНОВ

Ранее при исследовании γ -ацил-, γ -аллил- и γ -пропенилрезорцинов нами был выявлен ряд особенностей в свойствах, присущих только γ -замещенным резорцина [1—6]. В настоящем сообщении мы отмечаем особенности поведения γ -ацилрезорцинов в реакции Клемменсена.

Нами [1] было показано, что при восстановлении по Клемменсену 2-этоксигексоксиацетофенона получается с низким выходом 2-этоксигексоксиэтилбензол.

Как показал эксперимент, различные по структуре жирноароматические кетоны ведут себя по-разному в условиях реакции Клемменсена, что отражается и на выходе конечных продуктов. Так, если, например, ацетофенон восстанавливается в этилбензол с хорошим выходом (97%) [7], а 2-гексаноил, 2-гептаноил и 2-октаноилрезорцины восстанавливаются с выходом соответственно 42,9, 49, 63% [8], то 2-этоксигексоксиацетофенон восстанавливается с очень низким выходом (8—10%) [1]. Продукта восстановления 2-метокси-6-оксипропиофенона нам не удалось выделить вовсе и вместо ожидаемого 2-метокси-6-оксипропилбензола мы получили монометилэфир резорцина. Таким образом, в данном случае происходил отрыв боковой цепи. По данным Лимая [9], однако, восстановление 2,6-диметоксиацетофенона по Клемменсену приводит к 2,6-диметоксиэтилбензолу (выход не указан). С другой стороны, из толкования механизма реакции восстановления ацетофенона по методу Клемменсена [10] следует, что получение этилбензола протекает через промежуточную стадию образования α -метилбензилового спирта и 1-хлорэтилбензола:



Исходя из имеющихся данных, можно считать, что восстановление γ -ацилрезорцинов протекает по такому же механизму.

Высокая лабильность моноалкокси- γ -ацилрезорцинов в реакции Клемменсена обуславливается как пространственным, так и статистическим фактором (обобщенным индуктивным эффектом и эффектом сопряжения). Пространственный фактор более выражен у диэфиров γ -ацилрезорцина, хотя 2,6-диметоксиацетофенон поддается восстановлению [9]. Следовательно, неустойчивость промежуточных продуктов восстановле-

ния моноалкокси- γ -ацилрезорцина обусловлена в большей степени близостью фенольного гидроксила.

Полученные нами ранее этил-(2-метокси-6-оксифенил)-карбинол и этил-(2-этоксифенил)-карбинол при перегонке в низком вакууме или в присутствии следов хлористого водорода дегидратировались [4]. Стадия присоединения НХ по двойной связи, в силу высокой поляризации последней [5], должна бы проходить гладко, но так как объем атома хлора большой, а его электроотрицательность высока, то в условиях реакции отщепляется хлористый алкил и остается моноэфир резорцина, который нами и был идентифицирован.

Устойчивость неэтерифицированных γ -ацилрезорцинов в реакции Клемменсена можно объяснить проявлением в какой-то степени статистического индуктивного эффекта фенольных групп. В целом этерифицированных γ -ацилрезорцинах преобладает эффект сопряжения алкоксильных групп с бензольным ядром, а также играет роль увеличенный объем *o*-заместителей, чем и можно объяснить меньшую устойчивость промежуточных продуктов в реакции Клемменсена.

Случаи, когда метоксилы проявляют отрицательный индуктивный эффект, вообще известны. Диметилловый эфир резорцина, например, под действием сильных оснований может образовывать карбанион с зарядом у углеродного атома в γ -положении [11]. Последний образуется легче при активации молекулы [12]. Такое заметное проявление индуктивных эффектов в резорцине имеет место лишь при условии отсутствия акцептора в γ -положении.

Мы нашли, что наряду с γ -ацилрезорцином, γ -пропенилрезорцины также проявляют повышенную чувствительность к электрофильным агентам, в связи с чем для тех или иных реакций они требуют индивидуального подбора условий [5, 6]. Так, под действием ацетилхлорида изоэвгенол димеризуется [13]; в то время как 2-метокси-6-оксипропенилбензол отщепляет боковую цепь. Это объясняется также наличием пространственного и статистического факторов (см. выше). Последние обуславливают отщепление боковой цепи, происходящее, очевидно, в результате присоединения хлористого водорода по двойной связи 2-метокси-6-оксипропенилбензола.

Экспериментальная часть

1. Восстановление по Клемменсену 2-метокси-6-оксипропиофенона

10 г амальгамированной цинковой шерсти, 15 мл разведенной соляной кислоты (1:1) и 2,5 г кетона кипятили с обратным холодильником 3 часа (при кипячении реакционной смеси менее трех часов возвращается исходный кетон). После каждого часа нагревания в реакционную среду прибавляли по 0,5 мл концентрированной соляной кислоты. Реакционную смесь охладили, продукт реакции экстрагировали бензолом, бензольный экстракт промыли водой и просушили сульфатом натрия. Растворитель отогнали и в результате получили около 1,5 мл подвижного желтого масла, которое перегоняли под вакуумом.

Т. кип. 95—97° при 2 мм рт. ст. $n_D^{16} = 1,5543$; $d_4^{16} = 1,1659$; $MR_D^{16} = 34,13$. Для $C_7H_8O_2$. выч. $MR_D = 34,00$. ИК-спектр продукта идентичен спектру монометилового эфира резорцина: ν ОН — 3616 cm^{-1} ; ν С=С — 1603, 1499 и 1470 cm^{-1} . При нагревании 0,5 г продукта

реакции с 0,4 г фенилизотиоцианата получили фенилуретан. Т. пл. 102—103° (из петр. эф.).

Найдено, %: N 5,84; 5,90.

$C_{14}H_{13}O_3N$. Вычислено, %: N 5,76.

2. Реакция 2-метокси-6-оксипропенилбензола с хлористым ацетилом.

К предварительно нагретому до 54° 2-метокси-6-оксипропенилбензола (4,2 г) при постоянном перемешивании прикапывали 3 мл хлористого ацетила. Температура реакционной смеси при этом поднималась до 83°. Перемешивание продолжали до прекращения выделения хлористого водорода (30 минут). Реакционную смесь растворили в эфире, промыли водой, 5%-ным раствором бикарбоната, снова водой и просушили над сульфатом натрия. После отгонки растворителя остаток перегоняли в вакууме. Т. кип. 87—89° при 2 мм рт. ст. Выход 2,2 г. $n_D^{20} = 1,5250$. $R_f = 0,70$ (Al_2O_3 ; активность III; бзл.).

Найдено, %: С 65,76; 65,88; Н 6,15; 6,21.

$C_9H_{10}O_3$. Вычислено, %: С 65,64; Н 6,07.

Для 1-ацетокси-3-метоксибензола $R_f = 0,70$ (Al_2O_3 ; активность III; бзл.).

Выводы

1. На примере 2-метокси-6-оксипропиофенона изучено поведение ацильного остатка в моноэфирах γ -ацилрезорцина в условиях реакции восстановления по Клемменсену.
2. Изложены некоторые соображения о механизме реакции Клемменсена в ряду γ -ацилрезорцинов.

ЛИТЕРАТУРА

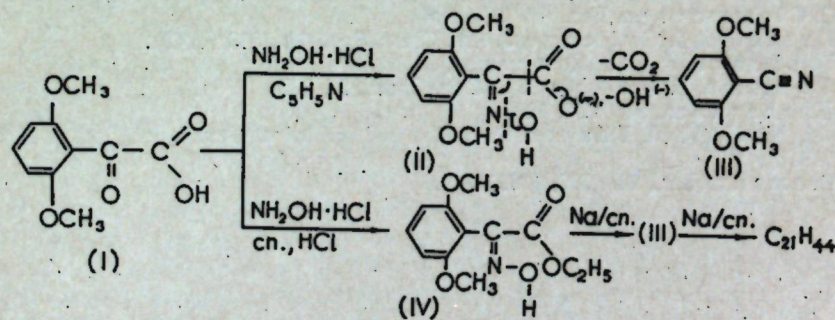
1. А. А. Шамшури, Ю. М. Ревенко, Изв. АН МССР, № 10, 86, (1962).
2. А. А. Шамшури, Ю. М. Ревенко, Ж. общ. химии, 1, вып. 8, 1439, (1965).
3. Ю. М. Ревенко, А. А. Шамшури, Изв. АН МССР, № 11, 98, (1964).
4. Ю. М. Ревенко, А. А. Шамшури, Изв. АН МССР, № 11, 58, (1965).
5. Ю. М. Ревенко, А. А. Шамшури, Изв. АН МССР, № 11, 62, (1965).
6. А. А. Шамшури, Ю. М. Ревенко, Изв. АН МССР, № 11, 57, (1965).
7. E. C. Clemmensen, Ber., 47, 51, (1914).
8. A. Russel, H. C. Gylledge, J. Am. Chem. Soc., 64, 1313 (1942).
9. D. B. Limaye, J. Gote, Rasaynam, 1, 39, (1936).
10. M. Pontsma, E. Wolthius, J. Org. Chem., 24, 875 (1959).
11. G. Ehrhart, Ber., 96, 2042, 1963.
12. R. M. Naik, V. M. Thakor, R. c. Shah, Proc. Indian Acad. Sci. Sec. A, N 6, 765, (1953).
13. F. Tiemann, Ber., 24, 2870, (1891).

А. А. ШАМШУРИН, Ю. М. РЕВЕНКО

СИНТЕЗЫ В РЯДУ γ -ЗАМЕЩЕННЫХ РЕЗОРЦИНА.Сообщение VIII. НОВЫЙ СИНТЕЗ
2,6-ДИМЕТОКСИБЕНЗОНИТРИЛА

В процессе синтетических исследований в ряду γ -замещенных резорцина у нас возникла необходимость оксимировать 2,6-диметоксифенилглиоксильную кислоту (I). При попытке получить ее оксим мы столкнулись со следующим явлением. Оксимирование этой кислоты в присутствии основных добавок (едкий натр, пиридин, ацетат натрия) дает нестойкий оксим (II), который в результате декарбоксилирования и дегидратации немедленно превращается в 2,6-диметоксибензонитрил (III). С другой стороны, при оксимировании этой же кетокислоты в кислотно-спиртовой среде сначала, очевидно, происходит этерификация ее спиртом и затем образуется оксим сложного эфира. Этот оксим нами выделен и охарактеризован. Аналогично ведет себя в этих условиях оксимирование пространственно не затрудненная 2,4-диметоксифенилглиоксильная кислота.

В присутствии палладированного угля или платиновой черни оксим (IV) не гидрируется (20° , 760 мм). Омыление его приводит к нитрилу (III). При действии избытка металлического натрия в спиртовой среде оксим (IV) претерпевает глубокую деструкцию и превращается в углеводород состава $C_{21}H_{44}$. Мы показали, что в сравнении с нитрилом (III) пространственно не затрудненный 2,4-диметоксибензонитрил, с менее поляризованной нитрильной группой восстанавливается в тех же условиях нормально в соответствующий амин.



Несмотря на сравнительно высокую степень поляризации нитрильной группы в 2,6-диметоксибензонитриле (III), пространственная затрудненность ее положения между двумя 0,0'-метоксилами сильно сказывается

ся на ее реакционной способности. Так, омыление данного нитрила (III) серной кислотой не дало положительного результата и вместо ожидаемой 2,6-диметоксибензойной кислоты, наряду с небольшим количеством диметилата резорцина, возвращался исходный нитрил.

Экспериментальная часть

1. 2,6-Диметоксибензонитрил (III). Исходная 2,6-диметоксифенилглиоксильная кислота (I) была получена нами окислением 2,6-диметоксиацетофенона перманганатом калия [1].

1 г кетокислоты (I), 1 г солянокислого гидроксиламина, 9 мл сухого пиридина и 5 мл абсолютного спирта кипятили с обратным холодильником на водяной бане 2,5 часа. По охлаждении реакционную смесь вылили в избыток разбавленной соляной кислоты (1:1) и нитрил извлекали эфиром. Эфирную вытяжку промыли водой и просушили над сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток нитрила кристаллизовали из разбавленного метанола (1:3). Выход 0,55 г (72%). Т. пл. $118-119^\circ$ (литературные данные [2] 118°). Вещество не дает депрессии температуры плавления с заведомым образцом 2,6-диметоксибензонитрила; $R_f = 0,41$ (Al_2O_3 , III активность, бзл—петр. эфир. 1:1).

ИК-спектр — 2237 см^{-1} ($-CN$).

Применение в качестве основных добавок едкого кали и ацетата натрия дает выход нитрила 65 и 58% соответственно.

2. 2,4-диметоксибензонитрил. Получен по вышеописанной методике. Выход 78%. Т. пл. $88-89^\circ$ (из водного спирта). ИК-спектр — 2235 см^{-1} .

Найдено, %: N 8,53; 8,61.

$C_9H_9O_2N$. Вычислено, %: N 8,59.

3. Оксим этилового эфира 2,6-диметоксифенилглиоксильной кислоты (IV).

1,4 г 2,6-диметоксифенилглиоксильной кислоты, 1,4 г солянокислого гидроксиламина, 15 мл абсолютного этанола и 0,2 мл концентрированной соляной кислоты рефлюксировали на водяной бане 2 часа. После охлаждения к реакционной смеси добавили 10 мл воды и выпавший оксим отфильтровали и перекристаллизовали из метанола. Выход 0,72 г (48%). Т. пл. $173-174^\circ$; $R_f = 0,80$ (Al_2O_3 ; активность III; бзл); ИК-спектр — 3578 см^{-1} ($>N-OH$).

Найдено, %: N 5,53; 5,54.

$C_{12}H_{15}O_5N$. Вычислено, %: N 5,52.

4. Этиловый эфир 2,6-диметоксифенилглиоксильной кислоты.

1 г кетокислоты (I), 5 мл этилового спирта и 0,2 мл концентрированной соляной кислоты рефлюксировали на водяной бане 30 минут. Избыток спирта отогнали, оставшееся масло перегнали в вакууме. Выход 0,7 г. Т. кип. $124-128^\circ$ (4 мм); $n_D^{20} = 1,5090$.

Оксимирование данного эфира в спиртово-пиридиновой среде дало продукт, идентичный с вышеописанным оксимом (IV).

5. Оксим этилового эфира 2,4-диметоксифенилглиоксильной кислоты. Получен, как описано в пункте 3. Выход 57%. Белые иллы с т. пл. $128-129^\circ$ (из метанола); ИК-спектр — 3580 см^{-1} ($>N-OH$).

Найдено, %: N 5,62; 5,58.

$C_{12}H_{15}O_5N$. Вычислено, %: N 5,52.

б. Восстановление оксима этилового эфира 2,6-диметоксифенилглиоксиловой кислоты (IV).

а) Восстановление металлическим натрием в спирте.

К раствору 0,3 г оксима в 8 мл абсолютного метанола прибавляли по частям 0,2 г металлического натрия. Реакционную смесь охладили, добавили 15 мл воды и экстрагировали эфиром. После отгонки растворителя получили 0,14 г вещества в виде белых иголок с т. пл. 118—119° (из разбавленного метанола). Проба смешения с заведомым образцом 2,6-диметоксибензонитрила не дала депрессии, температуры плавления. $R_f = 0,41$ (Al_2O_3 ; активность III; бзл — петр. эфир 2:1).

б) Действие избытка металлического натрия на оксим (IV).

К раствору 0,7 г оксима в 4 мл абсолютного этанола прибавили 1 г натрия. После обычной обработки (см. предыдущий опыт) получили кристаллический продукт в виде пластинок с серебристым оттенком. Т. пл. 58,5—59,5° (из сп.). Вещество хорошо растворимо в диэтиловом эфире и петролейном эфире, бензоле, плохо в спирте. $R_f = 0,92$ (Al_2O_3 ; активность III; петр. эфир 70—80°); мол. вес (по Рау): 295,40. Вычисленный для $C_{21}H_{44}$: 296,56.

Найдено, %: С 85,19; 85,27; Н 14,67; 14,71.

$C_{21}H_{44}$. Вычислено, %: С 85,05; Н 14,95.

ИК-спектр — 723 и 734 cm^{-1} (дублет CH_2 -группы).

7. Восстановление 2,4-диметоксибензонитрила.

К раствору 0,2 г нитрила в 1,5 мл абсолютного этанола прибавили 0,3 г металлического натрия. Реакционную смесь охладили, добавили 4 мл воды, экстрагировали эфиром и эфирный раствор просушили поташем. Насыщением охлажденного раствора сухим хлористым водородом был получен хлоргидрат 2,4-диметоксибензиламина. Т. пл. 150—152° (из этилацетата); ИК-спектр — 3400 cm^{-1} (NH_2 -группа).

Найдено, %: N 6,74; 6,82.

$C_9H_{14}O_2NCI$. Вычислено, %: N 6,87.

Выводы

1. Обсужден механизм реакции оксимирования 2,6-диметоксифенилглиоксиловой кислоты и ее этилового эфира.
2. Описан новый синтез 2,6-диметоксибензонитрила.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. V. Limaye, D. D. Gangal. *Rasayanam*, 1, 64 (1936); *C. A.*, 31, 7, 2182, (1937).
2. Beilstein, 1927, т. 10, 388, изд. 4-е.

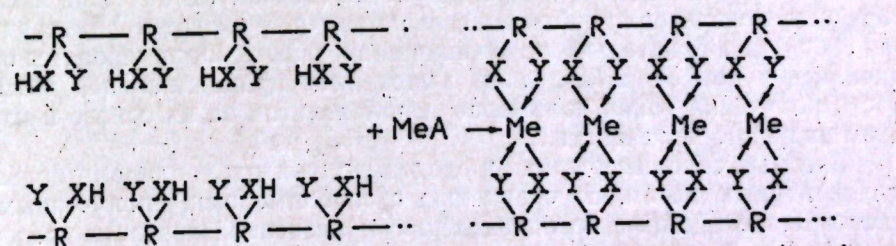
Л. И. АРИСТОВ

ПОЛУЧЕНИЕ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ 8-ОКСИХИНОЛИНА И ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ

В последние годы химиков привлекают высокомолекулярные внутрикомплексные соединения — полихелаты [1, 2, 3]. Полимерные вещества такого типа обладают рядом специфических свойств: повышенной теплостойкостью, высокой ионной емкостью к металлам с большим атомным весом, специфическими магнитными свойствами, рядом биологических качеств, например антимицробной активностью. В литературе [4—11] описаны несколько способов получения полихелатных соединений.

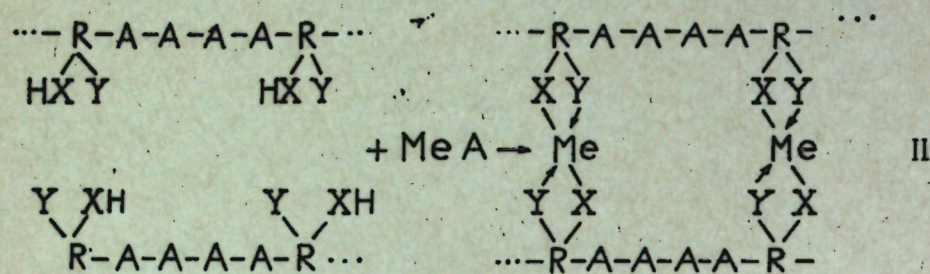
Для большинства изученных полихелатов наблюдается плохая растворимость в большинстве органических растворителей, почти полное отсутствие пластичности, что затрудняет их переработку в изделия существующими способами переработки полимерных материалов.

Такое поведение полихелатов можно объяснить плохой гибкостью звеньев в полихелатных циклах ввиду очень частого чередования комплексообразующих группировок в молекулярной цепи, что можно иллюстрировать схемой I.



где R — радикал между хелатными группами;
 XH, Y — комплексообразующая группировка;
 MeA — соль металла.

Для придания гибкости элементарным звеньям в хелатных циклах необходимо, по-видимому, рассредоточить комплексообразующие группировки по макромолекулярной цепи, как это представлено схемой II:



где А — мономер без хелатных групп;
 $\begin{array}{c} \text{XH} \\ \diagdown \\ \text{R} \\ \diagup \\ \text{Y} \end{array}$ — мономер с хелатными группами.

Создать полихелатные соединения по схеме II возможно путем реакции сополимеризации мономеров с комплексообразующими группировками и без них.

В качестве исходного вещества для получения мономера с хелатными группами нами был использован 8-оксихинолин. Из 8-оксихинолина с помощью реакции хлорметилирования был получен хлоргидрат хлорметильного производного. Последний был превращен в 5-аллилоксиметил-8-хинолинол, в котором сохранялась комплексообразующая группировка, характерная для оксина.

Известно, что простые аллиловые эфиры способны к полимеризации только в условиях окислительного иницирования, и не полимеризуются в присутствии перекисных инициаторов. Однако в присутствии винильных мономеров они, как и простые виниловые эфиры, также вступают в реакцию сополимеризации в присутствии перекисей и азосоединений с образованием сополимеров.

В качестве мономеров без комплексообразующих группировок нами были взяты стирол и метилметакрилат. Реакция сополимеризации проводилась в ампулах в блоке и в растворителе (бензол). В качестве инициатора был использован динитрилазоизомасляной кислоты. Не ставя перед собой задачу детального изучения полученных сополимеров, мы ограничились в данной работе лишь выяснением принципиальной возможности получения таких полимеров и полихелатов на их основе и изучением их некоторых свойств.

Блочные сополимеры, как и следовало ожидать, обладали большим молекулярным весом, по сравнению с сополимерами, полученными в растворителе. Данные по определению приведенной вязкости представлены на рис. 1.

Как видно из графика, зависимость вязкости от концентрации для чистых сополимеров подчиняется уравнению Штаудингера, т. е. макромолекулы сополимеров имеют линейную структуру. Вязкостные характеристики растворов полихелатных соединений сополимеров не подчиняются закону Штаудингера.

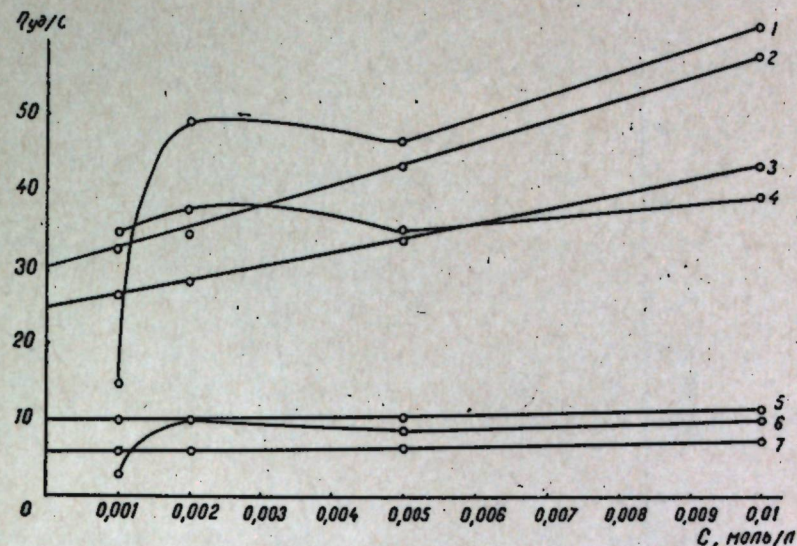


Рис. 1. Зависимость вязкости сополимеров от концентрации:

1 — хелатный сополимер со стиролом 1:10 с Zn^{+2} ; 2 — сополимер со стиролом 1:10; 3 — сополимер с метилметакрилатом 1:10; 4 — хелатный сополимер с метилметакрилатом 1:10 с Cu^{+2} ; 5 — сополимер со стиролом 1:5; 6 — хелатный сополимер с метилметакрилатом 1:5 с Cu^{+2} ; 7 — сополимер с метилметакрилатом 1:5

Полученные сополимеры образуют с солями металлов в органических растворителях окрашенные растворы, из которых можно получить цветные пленки. Осажденные полихелаты обладают растворимостью и термопластичностью. Температура размягчения полихелатов, по визуальным наблюдениям, увеличивается на 15—40°C по сравнению с чистыми сополимерами (см. табл. I).

Таблица I

Температура размягчения сополимеров и их полихелатов

| Соотношение мономеров | Начало размягчения, °C |
|-------------------------------------|------------------------|
| Сополимер со стиролом 1:10 (I) | 90 |
| Сополимер со стиролом 1:5 (II)* | 63 |
| Сополимер с ММАК 1:10 (III) | 95 |
| Сополимер с ММАК 1:5 (IV)* | 75 |
| Хелатный сополимер I, с Zn^{+2} | 115 |
| Хелатный сополимер II, с Cu^{+2} | 100 |
| Хелатный сополимер III, с Cu^{+2} | 133 |
| Хелатный сополимер IV, с Cu^{+2} | 100 |

* Получен в растворе.

Для полученных сополимеров и полихелатных соединений на торсионных весах была определена термостабильность (скорость нагревания 10°C в 1 минуту). Результаты приведены на рис. 2, из которого видно, что с введением металла термостабильность сополимерного полихелата также повышается.

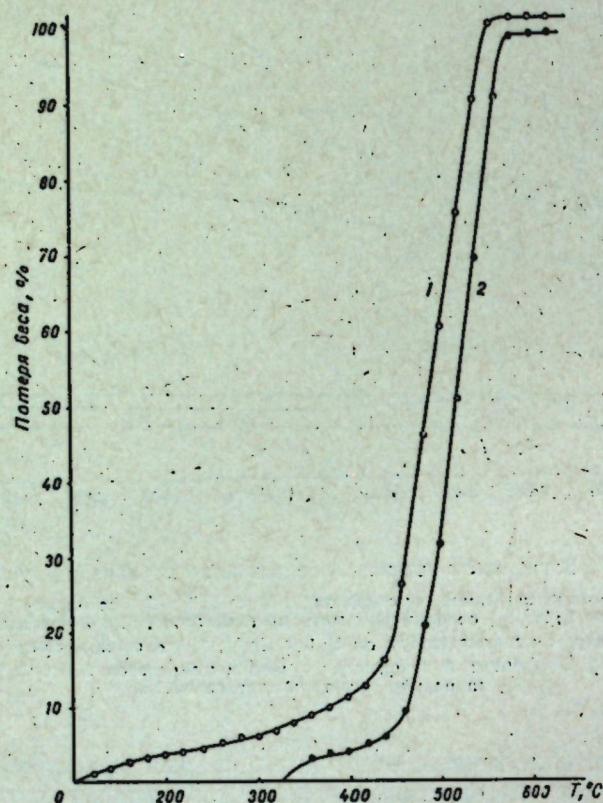


Рис. 2. Термостабильность сополимеров на основе метилметакрилата:

1 — сополимер 1 : 10; 2 — хелатный сополимер с Cu^{+2}

Таким образом, показана возможность получения методом сополимеризации полихелатных соединений, обладающих повышенной термостабильностью и растворимостью в органических растворителях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

5-аллилоксиметил-8-хинолинол. К 11,50 г (0,05 моля) хлоргидрата 5-хлорметил-8-хинолинола, полученного по Буркхалтеру [12], прибавляется 5,0 г (0,05 моля) бикарбоната калия, смесь перемешивается и вносится в колбу с 50 мл этилацетата. К содержимому прибавляется 5,4 г (0,1 моля) аллилового спирта, и вся реакционная масса кипятится с обратным холодильником 2 часа. После охлаждения реакционная масса фильтруется. Полученный желтый осадок переносится в стакан и растворяется в воде. Эфир выделяется добавлением слабого раствора аммиака до нейтральной реакции. После двух перекристаллизаций из петролейного эфира получено 6 г вещества в виде белых игл с температурой плавления 81—82°C.

Найдено, %: N 6,72 $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_2$; вычислено, %: N — 6,51.

Непределённость, по Ганусу: найдено — 120,5, вычислено — 119.

Сополимеризация. Реакция сополимеризации проводилась в присутствии азота в ампулах. Условия сополимеризации приведены в табл. 2.

Таблица 2

Условия реакции сополимеризации

| Количество аллилового эфира хинолинола, г | К-во стирола, г | К-во метилметакрилата, г | Молярные соотношения | К-во растворителя | К-во инициатора, г | Время реакции в час при T, °C | | | |
|-------------------------------------------|-----------------|--------------------------|----------------------|-------------------|--------------------|-------------------------------|----|----|-----|
| | | | | | | 65 | 70 | 80 | 170 |
| 2,15 | 10,4 | — | 1 : 10 | — | 0,05 | 15 | 19 | 18 | 44 |
| 2,15 | 5,2 | — | 1 : 5 | 10 | 0,05 | 15 | 19 | 68 | — |
| 2,15 | — | 10,6 | 1 : 10 | — | 0,05 | 15 | 19 | 18 | 44 |
| 2,15 | — | 5,3 | 1 : 5 | 10 | 0,05 | 15 | 19 | 68 | — |

Охлажденные ампулы вскрывались, сополимер растворялся в бензоле и высаживался n-октаном или n-гептаном. После пересаживания сополимер в виде мелкого порошка кипятится с обратным холодильником в петролейном эфире, в котором растворимы исходные мономеры. Такая обработка повторялась несколько раз до отсутствия цветной реакции раствора с метанольным раствором хлорного железа, что указывало на полное удаление из полимера аллилового эфира производного 8-хинолинола. После высушивания в вакууме сополимеры подвергались элементарному анализу. Данные анализа представлены в табл. 3.

Таблица 3

Анализ сополимеров

| Наименование | C, % | | H, % | | N, % | |
|------------------------------------------------|----------|------------|----------|------------|----------|------------|
| | найде-но | вычи-слено | найде-но | вычи-слено | найде-но | вычи-слено |
| Сополимер со стиролом 1 : 10 | 88,68 | 88,12 | 7,93 | 7,4 | 1,23 | 1,11 |
| Сополимер со стиролом 1 : 5 | 86,3 | 86,53 | 7,6 | 7,4 | 2,04 | 1,9 |
| Сополимер с метилметакрилатом 1 : 10 | 61,8 | 62,2 | 7,87 | 7,65 | 1,03 | 1,15 |
| Сополимер с метилметакрилатом 1 : 5 | 63,77 | 63,77 | 6,84 | 7,41 | 1,8 | 1,95 |

Выводы

1. Получен аллиловый эфир 5-оксиметил-8-хинолинола и сополимеры данного эфира со стиролом и метилметакрилатом.
2. Определена температура размягчения и термостабильность чистых сополимеров и полихелатных соединений на их основе. Показана возможность получения термопластичных и растворимых полихелатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов. Успехи химии, 17, 1259, (1959).
2. А. А. Берлин. Успехи химии и технологии полимеров, Сб. 3, 3, (1963).
3. В. А. Volto, D. E. Weiss. Химия и технология полимеров, № 11, 38, (1957).
4. C. S. Marvel, N. Tarkey. J. Am. Chem. Soc., 79, 600, (1957).
5. А. П. Терентьев, В. В. Родэ, Е. Г. Рухадзе. Высокомолекулярные соединения, 2, 1557, (1960).
6. K. V. Martin. J. Am. Chem. Soc., 80, 233, (1958).
7. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. С. Артемова. Высокомолекулярные соединения, 2, 972, (1960).
8. C. S. Marvel, J. H. Rassweiler. J. Am. Chem. Soc., 80, 1197, (1958).
9. А. А. Берлин, А. И. Ширк, И. Г. Матвеева. Изв. АН СССР, отд. химич. наук, 2261, (1959).
10. И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская, Г. З. Нефедова. Ж. Всесоюз. хим. о-ва, № 1, 108, (1960).
11. Оверберг, Ферраро и др. Химия и технология полимеров, № 2, 159, (1962).
12. J. H. Burkhalter, J. Leib, J. Org. Chem., 26, 4078, (1961).

В. И. СПЕКТОР

СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВНИЛОВЫХ И АЛЛИЛОВЫХ ЭФИРОВ НЕКОТОРЫХ КИСЛОТ ФУРАНОВОГО РЯДА

Сложные виниловые и аллиловые эфиры органических кислот применяются в промышленности в качестве мономеров для синтеза различных полимерных материалов [1, 2].

Фурфурол является перспективным сырьем для получения карбоновых кислот и соответствующих сложных эфиров на их основе.

Хотя полимеризационная способность некоторых виниловых соединений фуранового ряда была изучена в работах М. М. Котона и его сотрудников [3], в литературе почти нет сведений о полимеризации виниловых и аллиловых эфиров фуранкарбоновых кислот.

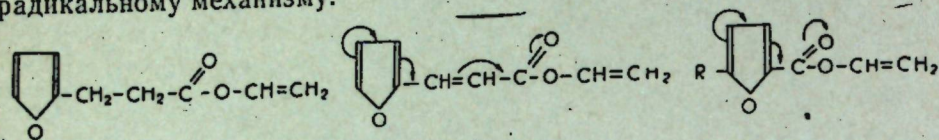
В работах Харди и его сотрудников [4] было установлено, что виниловый эфир фуран-2-карбоновой кислоты полимеризуется по ионному механизму и не полимеризуется по радикальному. Тем самым было опровергнуто ранее распространенное мнение, что сложные виниловые эфиры способны только к радикальной полимеризации. Те же исследователи показали, что винилфураат, не препятствуя полимеризации стирола, ингибирует свободнорадикальную полимеризацию винилацетата. Это явление объяснялось тем, что свободные радикалы, возникшие в процессе полимеризации, взаимодействовали с двойными связями фуранового кольца винилфураата, что приводило к образованию менее активных радикалов. Неясным, однако, оставалось, почему тот же винилфураат не тормозит полимеризацию стирола.

На наш взгляд, это связано с тем, что стирольные радикалы менее активны, чем радикалы сложных виниловых эфиров (термохимический эффект сопряжения винилацетата равняется нулю, а у стирола равен 3,6 ккал/моль [5]), и поэтому не способны присоединяться к фурановому кольцу винилфураата, хотя достаточно реакционноспособны, чтобы реагировать с его винильной группой и тем самым вызвать нормальный процесс полимеризации.

Продолжая ранее опубликованные исследования [6], в настоящей работе мы решили синтезировать ряд новых виниловых и аллиловых эфиров замещенных фуранкарбоновых кислот и изучить их полимеризационную способность. При этом было установлено, что полученные нами виниловые эфиры, так же как и винилфураат, полимеризуются по ионному механизму.

Способность винилового эфира фурилпропионовой кислоты реагировать по радикальному механизму объясняется, по всей вероятности, тем, что в молекуле его отсутствует сопряжение двойных связей фуранового кольца с боковой цепью. Вследствие этого они недостаточно активны,

чтобы присоединять свободные радикалы, возникшие при полимеризации. Поэтому этот эфир, в отличие от соответствующих эфиров фуран-карбоновых кислот, где имеется такое сопряжение, полимеризуется по радикальному механизму.



Вопреки существующему мнению, что аллиловые эфиры менее склонны к радикальной полимеризации, чем соответствующие виниловые [7, 8], синтезированные нами аллиловые эфиры фуранкарбоновых кислот полимеризовались в присутствии инициаторов, не способных вызвать полимеризацию виниловых эфиров тех же кислот. Это явление связано, по-видимому, с тем, что аллильные радикалы указанных эфиров, будучи еще менее активными, чем стирольные [9], не способны присоединяться к двойной связи фуранового кольца, но достаточно активны, чтобы присоединяться к аллильной группе.

Виниловые эфиры синтезировались из соответствующих кислот как прямым винилированием ацетиленом, так и методом перевинилирования при помощи винилацетата. Аллиловые эфиры приготавливались или прямой этерификацией азеотропным методом или реакцией аллилового спирта с хлорангидридом соответствующей кислоты.

Экспериментальная часть

Исходные кислоты: фуран-2-карбоновая, 5-бензил-2-фуранкарбоновая и фурилакриловая кислоты синтезировались, как описано нами ранее [6]; константы их отвечали литературным данным. β -(Фурил-2)-пропионая кислота получалась по известной прописи [9] путем восстановления фурилакриловой кислоты амальгамой натрия; использовалась фракция, кипящая при 136°/12 мм. рт. ст.; 5-бромфуран-2-карбоновая кислота синтезировалась бромированием фуран-2-карбоновой кислоты в присутствии красного фосфора с дальнейшим гидролизом полученного бромангидрида [10].

Сложные виниловые эфиры

Виниловые эфиры фуран-2-карбоновой, 5-бензилфуран-2-карбоновой и фурилакриловой кислот синтезировались по методике, описанной ранее [6].

Виниловый эфир фурил-2-пропионовой кислоты

а) *Перевинилирование.* В колбу загружали 10 г фурилпропионовой кислоты 97 мл свежеперегнанного винилацетата, 0,5 г гидрохинона и 0,2 г ацетата ртути, приготовленного растворением окиси ртути в смеси ледяной уксусной кислоты и уксусного ангидрида. Добавляли 0,045 мл 100%-ной серной кислоты. Реакционная смесь выдерживалась 6 дней, затем экстрагировалась эфиром, промывалась водой, 5%-ным раствором бикарбоната натрия и снова водой. Из высушенного над сульфатом натрия продукта отгоняли эфир и винилацетат, а остаток фракционировали при 5 мм рт. ст. Собрано 4 г (33,8% от теоретического выхода) фракции, кипящей при 76—78°C. n_D^{20} 1,4833.

б) *Прямое винилирование.* Через смесь, приготовленную из 40 г фурилпропионовой кислоты, 50 г монохлоруксусной кислоты и 13 г окиси ртути пропускался ацетилен в течение 6 часов. Продукт реакции экстрагировался, промывался и сушился, как указано выше. В результате фракционирования при 5 мм рт. ст. получено 8 г (60,7% от теоретического выхода) винилового эфира фурилпропионовой кислоты, кипящего при 77—78°C.

n_D^{20} 1,4823 d_4^{20} 1,149.

Найдено, %: С—65,11; 64,92; Н—6,40; 6,30
Вычислено, %: С—65,04; Н—6,06

Виниловый эфир 5-бромфуран-2-карбоновой кислоты.

а) *Перевинилирование.* Реакция проводилась таким же образом, как при синтезе винилового эфира фурилпропионовой кислоты. Смесь 15 г 5-бромфуран-2-карбоновой кислоты, 97 мл винилацетата, 0,5 г гидрохинона, 0,05 мл 100%-ной серной кислоты выдерживали 6 дней. Далее обрабатывали ее согласно описанной выше методике.

Фракционирование при 4 мм рт. ст. дало 6,2 г (38% от теоретического выхода) искомого эфира, кипящего при 86°C.

б) *Прямое винилирование.* Через смесь, приготовленную из 20 г 5-бромфуран-2-карбоновой кислоты, 25 г монохлоруксусной кислоты и 10 г окиси ртути, пропускали в течение 3 часов ацетилен. Полученный продукт обрабатывался, как указано выше. Выход эфира с т. кип. 87—88° (4 мм рт. ст.) составил 10 г (61,3% от теоретического). n_D^{20} 1,5457 d_4^{20} 1,562

Найдено, %: С—38,57; 38,76; Н—2,20; 2,00; Br—36,6; 35,99;
Вычислено, %: С—38,75; Н—2,32; Br—36,82

Аллиловый эфир фуран-2-карбоновой кислоты.

50 г фуран-2-карбоновой кислоты, 1 г *n*-толуолсульфокислоты, 46 г свежеперегнанного аллилового спирта и 100 мл бензола нагревались в колбе, снабженной ловушкой Дина и Старка и обратным холодильником, до прекращения выделения воды.

Реакционная масса промывалась 10%-ным раствором карбоната натрия 2—3 раза водой. Бензольный раствор сушили сульфатом натрия. Отгоняли бензол и остаток разгоняли под вакуумом. При этом собрано 30 г (47,3% от теоретического) аллилового эфира фуран-2-карбоновой кислоты, кипящего при 82—83°/5 мм рт. ст.

n_D^{20} 1,4941 d_4^{20} 1,118, что совпадает с литературными данными [11].

Аллиловый эфир 5-бромфуран-2-карбоновой кислоты.

Реакция проводилась по той же методике, как в предыдущем синтезе с 80 г 5-бромфуран-2-карбоновой кислоты, 1 г *n*-толуолсульфокислоты, 46 мл аллилового спирта и 120 мл бензола. Выход эфира с т. кип. 93—95°/5 мм рт. ст. составлял 48,4 г (50% от теоретического), n_D^{20} 1,5310, d_4^{20} 1,4972.

Найдено, %: С—41,94; 41,83; Н—3,29; 3,25; Br—33,44; 34,15
Вычислено, %: С—41,59; Н—3,05; Br—34,57

Аллиловый эфир фурилакриловой кислоты

Эфир синтезировался из аллилового спирта и хлорангидрида фурил-акриловой кислоты.

Попытка приготовить хлорангидрид из фурилакриловой кислоты и пятихлористого фосфора не увенчалась успехом вследствие сильного осмоления реакционной смеси. Положительный результат был достигнут при замене пятихлористого фосфора на хлористый тионил.

Смесь 70 г фурилакриловой кислоты, 200 г сухого бензола и 36,3 г хлористого тионила нагревалась на водяной бане в течение 3 часов. После отгонки непрореагировавшего хлористого тионила и бензола остаток фракционировался при 8 мм рт. ст. Выход хлорангидрида, кипящего при 96°, составлял 62,2 г (80% от теоретического).

Ацетилирование аллилового спирта хлорангидридом проводилось в бензольной среде в присутствии пиридина. Выход аллилового эфира, кипящего при 130—131°/15 мм рт. ст., 30 г (65,2% от теоретического), n_D^{20} 1,5572, что совпадает с литературными данными [12].

Полимеризация

Свободно-радикальная полимеризация.

Полимеризация проводилась в стеклянных ампулах в присутствии инициаторов свободнорадикального типа (перекись бензоила, азо-бис-изобутиронитрил).

Перекись бензоила после осаждения из хлороформного раствора метанолом плавилась при 103°.

Азо-бис-изобутиронитрил, перекристаллизованный из метанола, имел температуру плавления 106°.

Ампулки емкостью в 1 мл предварительно промывались водой, хромовой смесью, снова водой, а затем кипятились в дистиллированной воде в течение 5 часов и высушивались в вакуум-эксикаторе. В ампулки помещалось по 0,3 г мономера и 0,5% от его веса инициатора. Полученная смесь замораживалась путем охлаждения ампулки от -60° до -20°C, из нее откачивали воздух, заполняли ее очищенным азотом, оттаивали, снова замораживали, вакуумировали и заполняли азотом (эти операции повторялись несколько раз). Запаянные ампулки помещались в термостат, где поддерживалась необходимая температура полимеризации.

У виниловых эфиров фуран-2-карбоновой, фурилакриловой, 5-бензилфуран-2-карбоновой кислот не наблюдалось никаких признаков полимеризации при нагревании в течение 80 часов при 60—100°C; увеличение количества инициатора до 2% не изменяло картины.

Виниловый эфир фурилпропионовой кислоты не заполимеризовался при нагревании его с 0,5% перекиси бензола или азо-бис-изобутиронитрилом при 60°C в течение 30 часов, однако при дальнейшем нагревании при 100°C в течение 20 часов был получен эластичный полимер черного цвета. Увеличение количества перекиси до 2% и температуры до 150°C позволило получить полимер уже через 2 часа. Приготовленный полимер нерастворим в бензоле, этилацетате и винилацетате, частично растворим в хлороформе и полностью — в ацетоне и диоксане.

Нагревание аллиловых эфиров фуран-2-карбоновой, фурилакриловой, 5-бромфуран-2-карбоновой кислот с 2% инициатора при 100°C в течение 10 часов приводило к образованию вязкотекучих полимеров. При

нагревании виниловых эфиров фуран-2-карбоновой или фурилакриловой кислот с метилметакрилатом в соотношении 1:3 (100°C, 8 часов, 2% инициатора) получены бесцветные каучукоподобные сополимеры, растворимые в хлороформе.

Ионная полимеризация.

Заполнение ампулок и последующие операции проводились по описанной выше методике с тем различием, что радикальные инициаторы были заменены эфиром трехфтористого бора (свежеперегнанный технический продукт с точкой кипения 126°C) или 5%-ным раствором хлорного железа в бутаноле. На 0,3 мл мономера добавлялось 1—2 капли катализатора. Как показали проведенные опыты, виниловые и аллиловые эфиры фуран-2-карбоновой, фурилакриловой и фурилпропионовой кислот в присутствии эфира трехфтористого бора при нагревании до 100°C дают полимеры черного цвета; в случае применения раствора хлорного железа аналогичные полимеры получены при комнатной температуре.

Выводы

1. Синтезированы не описанные в литературе виниловые эфиры фурилпропионовой, 5-бромфуран-2-карбоновой кислот, а также аллиловый эфир 5-бромфуран-2-карбоновой кислоты.

2. Изучена способность к свободнорадикальной и ионной полимеризации виниловых и аллиловых эфиров некоторых фуранкарбонновых кислот.

ЛИТЕРАТУРА

- С. Н. Ушаков. Поливиниловый спирт и его производные, т. 1—2, М.—Л., Изд-во АН СССР, 1960.
- И. П. Лосев и Е. Б. Тростянская. Химия синтетических полимеров, М., «Химия», 1964.
- М. М. Котой и Н. А. Андреева. Ж. физ. химии, 32, № 5, 991, (1958).
- С. Харди. Химия и технология полимеров, 1, 30, (1960).
- Х. С. Багдасарьян. Теория радикальной полимеризации, М., 1959.
- А. М. Шур, В. И. Спектор, Т. А. Богдановская. Изд. АН МССР, 10, 81, (1962).
- Мономеры, М., Изд-во иностр. лит., 1951.
- И. П. Лосев и Е. Б. Тростянская. Химия синтетических полимеров, М., «Химия», 1964.
- Р. Хувинк, А. Ставерман. Химия и технология полимеров, Изд-во иностр. лит., 1955, стр. 267.
- А. А. Пономарев. Синтезы и реакции фурановых веществ. Саратов, 1960.
- А. Л. Миджоян. Синтезы гетероциклических соединений, вып. 1. Ереван, 1956.
- A. P. Duplor, F. N. Peters. The Furans New-York, 1953.

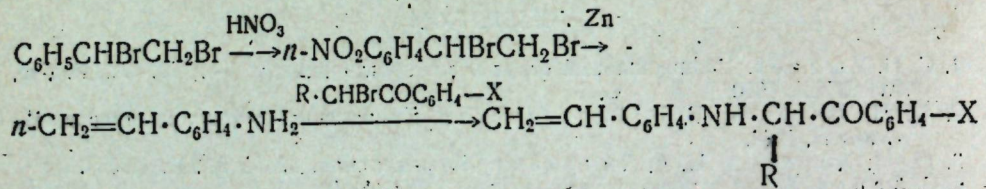
А. М. ШУР; Н. А. БАРБА

РЕАКЦИИ М- И П-АМИНОСТИРОЛОВ С НЕКОТОРЫМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ α -БРОМКЕТОНАМИ

Соединения, содержащие аминокетонную группировку, обладают разносторонней физиологической активностью, например бронхально-расширяющим противовоспалительным и туберкологическим действием [1]. Кроме того, эти соединения также легко циклизуются в производные индола [2]. Аналогичными свойствами должны были бы обладать полимеры, имеющие α -аминокетонные группы.

В настоящей работе исследовались реакции аминостирола с ароматическими α -бромкетонами с целью получения производных стирола, содержащих такие аминокетонные группы.

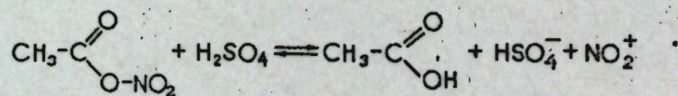
Синтез *n*-аминостирола и его сочетание с ароматическими α -бромкетонами проводили по следующей схеме:



где $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3$; $\text{X}=\text{H}, \text{Cl}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{NO}_2$.

Для получения *n*-нитро-[α, β -дибромэтилбензола] (II) использовался ранее описанный метод [3] нитрования α, β -дибромэтилбензола (I) с тем различием, что к азотной кислоте, применяемой для нитрующей смеси, добавляли небольшие количества концентрированной серной кислоты (1—2 мл на 500 мл азотной кислоты).

Применение серной кислоты в качестве катализатора дало возможность использовать для нитрования менее концентрированную азотную кислоту и сократить время реакции до 1,5—2 часов без уменьшения выхода нитродибромид (II). Каталитическое действие серной кислоты объясняется, по-видимому, ее участием в реакции образования иона нитрония из ацетилнитрата:



В отличие от ранее предложенного метода [4] синтеза *n*-аминостирола, в настоящей работе была предпринята попытка приготовить его не-

посредственно из нитробромид (II). С этой целью нитродибромид (II) обрабатывался в ацетоновом растворе избытком цинковой пыли при 50° в присутствии хлористого аммония. Ввиду бурного течения реакции цинк вводился в реакцию небольшими порциями; кроме того, более быстрое добавление цинка, как показали наши опыты, приводило к образованию преимущественно промежуточных продуктов восстановления нитrostирола (азо- и гидразостирола), что сильно отражалось на выходе *n*-аминостирола.

m-Аминостирол синтезировался восстановлением *m*-нитrostирола по методике, сходной с ранее предложенной [4] для синтеза *n*-изомера.

Реакция аминостирола с ароматическими α -бромкетонами проводилась в растворе метанола в присутствии различных акцепторов HBr (избыток аминостирола, диметиланилин, ацетат натрия). Как показали проведенные опыты, сочетание *m*- и *n*-аминостирола с α -бромкетонами протекает нормально только в присутствии ацетата натрия; уже через 10—15 минут после начала реакции появляются золотистые кристаллы аминокетонных, и процесс заканчивается за 1—1,5 часа.

Когда акцептором HBr служил избыток аминостирола или диметиланилин, наблюдалось сильное потемнение реакционной смеси; кроме того, реакция протекала значительно медленнее с частичным осмолением образовавшихся продуктов.

Наблюдаемая здесь картина связана, по-видимому, с циклизацией аминокетонных в производные индола, которая, как известно [2], катализируется солями аминов. Кроме того, вероятно, имеют место различные реакции уплотнения за счет взаимодействия аминогруппы одной молекулы с карбонильной группой другой [5].

α -Бромпропиофенон и его производные, содержащие хлор, метильную или метоксильную группу в паразоложении, взаимодействуют с *m*- и *n*-аминостиролами труднее, чем соответствующие бромацетофеноны; в этом случае для осуществления реакции при комнатной температуре потребовалось более 30 часов. Резкое падение скорости реакции, вероятно, связано с пространственными затруднениями, обусловленными двусторонним экранированием атома брома метильной и бензольной группами.

Экспериментальная часть

***n*-Нитро-[α, β -дибромэтилбензол]:** К суспензии 26,4 г (0,1 г·мол.) дибромид (I) в 25 мл уксусного ангидрида добавляют по каплям при энергичном перемешивании нитрующую смесь (из 12 мл азотной кислоты $d=1,42$, содержащей следы серной кислоты $d=1,84$ и 12 мл уксусного ангидрида) таким образом, чтобы температура находилась в интервале 0—12°. Через 1,5—2 часа реакционную смесь выливают на лед и выделяют нитродибромид (II) таким же образом, как это было описано ранее [3]. Выход 16,8 г (54%). Т. пл. 72—73° (из метанола). Литературные данные: т. пл. 72—73° [6].

***n*-Аминостирол.** К предварительно нагретому до 30—35° раствору 15,4 г (0,05 г·мол.) нитродибромид (II) в 80 мл ацетона прибавляют раствор 5 г хлористого аммония в 20 мл воды; затем при перемешивании вводят порциями 20 г цинковой пыли таким образом, чтобы температура реакционной смеси находилась около 50°. При слишком бурном течении реакции охлаждают водой. После прибавления всего количества цинковой пыли реакционную смесь нагревают на водяной бане еще 30—40 ми-

| Формула | Выход, % | Т. пл., °C | Растворимость | | | N, % | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|------------|---------------|--------|--------|-----------|------------|
| | | | спирт | ацетон | бензол | вычислено | найдено |
| $p\text{-CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COC}_6\text{H}_5$ | 90 | 122—123 | p. | л. р. | л. р. | 5,90 | 5,92, 5,91 |
| $p\text{-CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COC}_6\text{H}_4-\text{Cl}(n)$ | 89 | 140—42 | p. | л. р. | р. | 5,15 | 5,28, 5,20 |
| $p\text{-CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COC}_6\text{H}_4-\text{CH}_3(n)$ | 91 | 116—117 | p. | л. р. | р. | 5,57 | 5,65, 5,66 |
| $p\text{-CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COC}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3(n)$ | 93 | 141—142 | т. р. | р. | р. | 5,24 | 5,50, 5,60 |
| $m\text{-CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COC}_6\text{H}_5$ | 94 | 85—86 | p. | л. р. | л. р. | 5,90 | 6,05, 5,92 |
| $m\text{-CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COC}_6\text{H}_4-\text{Cl}(n)$ | 92 | 122—123 | p. | л. р. | л. р. | 5,15 | 5,26, 5,31 |
| $m\text{-CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COC}_6\text{H}_4-\text{CH}_3(n)$ | 92 | 110—102 | p. | л. р. | л. р. | 5,57 | 5,70, 5,74 |
| $m\text{-CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COC}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3(n)$ | 95 | 103—104 | p. | л. р. | л. р. | 5,24 | 5,29, 5,31 |
| $p\text{-CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COC}_6\text{H}_5$ | 65 | 106—107 | p. | л. р. | л. р. | 5,57 | 5,66, 5,62 |
| $m\text{-CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COC}_6\text{H}_5$ | 70 | 96—97 | p. | л. р. | л. р. | 5,57 | 5,67, 5,64 |
| $m\text{-CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COC}_6\text{H}_4-\text{Cl}(n)$ | 60 | 95—96 | p. | л. р. | л. р. | 4,90 | 5,11, 5,09 |
| $m\text{-CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COC}_6\text{H}_4-\text{CH}_3(n)$ | 63 | 77—78 | p. | л. р. | л. р. | 5,28 | 5,41, 5,34 |
| $m\text{-CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COC}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3(n)$ | 55 | 113—114 | p. | л. р. | л. р. | 4,98 | 5,15, 5,21 |

нут, отфильтровывают нерастворимую часть и промывают ее на фильтре несколько раз ацетоном. Из объединенных фильтратов отгоняют ацетон, после чего перегоняют *p*-аминостирол с водяным паром. Дистиллат экстрагируют бензолом и сушат бензольный экстракт безводным сульфатом натрия. После отгонки бензола получают 2,4 г (40%) *p*-аминостирола. Температура плавления приготовленного из него *N*-бензоильного производного соответствовала литературным данным [7].

Алкиларилкетоны и их α -бромпроизводные. *p*-Нитроацетофенон получали окислением *p*-нитроэтилбензола [8], а остальные метиларил- и этиларилкетоны — по реакции Фриделя-Крафтса [9]. Бромирование кетонов в боковой цепи проводили при помощи диоксандибромидом [10, 11]. К эфирнодиоксановому раствору (2:1) кетона при 15—20° постепенно прибавляют эквивалентное количество брома. После отгонки эфира смесь разбавляют водой и отфильтрованные бромкетоны перекристаллизовывают из спирта; выход — 85—90%. Константы полученных бромкетонов отвечали литературным данным [10, 11].

Реакция аминостиролов с α -бромкетонами. 0,02 г-мол бромкетона и 2,5 г ацетата натрия растворяют в минимальном количестве метанола и к полученному раствору прибавляют 2,38 г (0,02 г-мол) *m*- или *p*-аминостирола. После появления золотистых кристаллов аминокетона реакционную смесь охлаждают льдом, кристаллы отсасывают и перекристаллизовывают из метанола или смеси метанола и ацетона. Выходы и свойства синтезированных аминокетонов приведены в таблице. В инфракрасных спектрах всех кетонов обнаружены характерные полосы поглощения при 1625, 1700 и 3500 см⁻¹, отвечающие винильной, кетонной и аминной группам [12].

Выводы

1. Установлено, что концентрированная серная кислота является эффективным катализатором реакции нитрования дибромстирола.
2. Разработан метод синтеза *p*-аминостирола непосредственно из *p*-нитро-[α , β -дибромэтилбензол].
3. Синтезировано на основе *m*- и *p*-аминостирола 13 новых ароматических аминокетонов, содержащих винильную группу.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Бригаи. Труды Пермского с.-х. ин-та, 18, вып. I, 171, (1962).
2. Гетероциклические соединения. Под ред. Эльдерфильда. Изд-во иностр. лит., 1954, т. 3, стр. 17.
3. А. М. Шур, Н. А. Барба. Ж. общей химии, 33, 1504, (1963).
4. А. М. Шур, Н. А. Барба. Уч. зап. Кишиневск. гос. ун-та, 68, 79, (1964).
5. К. Д. Неницеску. Органическая химия. Изд-во иностр. лит., 1963, т. 2, стр. 358.
6. Beilst. 5, 356, (1922).
7. Словарь органических соединений. Изд-во иностр. лит., 1949, т. 1, стр. 129.
8. Препаративная органическая химия. Перевод под ред. Вульфсона. Изд-во иностр. лит., 1959, стр. 673.
9. Синтезы органических препаратов. Изд-во иностр. лит., 1949, т. 1, стр. 104.
10. А. В. Домбровский, М. И. Шевчук. Ж. общей химии, 33, 1135, (1963).
11. А. В. Домбровский, М. И. Шевчук, В. П. Кравец. Ж. общей химии, 32, 2278, (1962).
12. Л. Беллами. Инфракрасные спектры молекул. Изд-во иностр. лит., 1954, стр. 42, 158, 298.

Н. И. ЛОБАНОВ, А. И. СИМОНОВ, В. Н. ШАФРАНСКИЙ,
А. Б. КЛИГЕР, А. И. БОЛДЕСКУ

БЕНТОНИТЫ СЕВЕРА МОЛДАВИИ И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Бентониты, каолиниты, сапониты и другие дисперсные минералы применяются в качестве катализаторов, адсорбентов, наполнителей, утяжелителей буровых растворов, осветлителей вин, соков и т. д. [1—3].

В СССР давно ведутся исследования бентонитов. Ценные работы выполнены на Украине [4], в Грузии [5], в Узбекистане [6]. Наибольшее применение в нашей стране получил аскангель [5].

Наша республика богата месторождениями бентонитов и бентонитовых глин (с. Наславчи, Трынка, Штефанешты, Ярова и т. д.), причем их геологические запасы превышают 200 млн. т [7—8]. В настоящее время потребности в минеральных адсорбентах нашей промышленности удовлетворяются за счет привозного сырья. Поэтому следует считать вполне актуальным детальное химическое исследование молдавских бентонитов с целью использования их в народном хозяйстве республики.

На севере Молдавии в осадочном комплексе миоцена встречаются многочисленные мелкие прослои и линзы типичных бентонитовых глин, образовавшихся в процессе гидrolитической девитрификации вулканического стекла. Мощность прослоев и линз, однако, весьма невелика, измеряемая лишь сантиметрами и дециметрами. Но близ с. Наславчи местами встречаются слои этих пород мощностью около одного метра и выше при протяженности на несколько десятков и сотен метров.

В последнее время на эти бентониты и другие бентонитоподобные глинистые породы обращено внимание как на полезные ископаемые. В частности, на одном участке в окрестности с. Наславчи теперь организованы работы по их разведке и промышленной оценке.

В настоящей статье мы задались целью выяснить минералого-химический состав и физико-химические свойства наславчинских бентонитовых глин и на основе этих исследований указать пути использования их в народном хозяйстве республики.

Для настоящей работы пробы бентонитовых глин были отобраны из линзообразной залежи, вскрытой в Карминном овраге, расположенном на южной окраине с. Наславчи.

В указанном овраге бентонитовые глины вскрыты в виде двух небольших залежей линзообразной или пластовой формы. Первая залежь обнажена на левом склоне оврага. Она залегает близ поверхности среди известняков воынского горизонта нижнего сармата, имеет мощность около 0,3 м и засорена карбонатом кальция. Вторая залежь вскрыта

на правом склоне оврага небольшим карьером по добыче кварцевых песков. Она залегает на верхнетортонских суббентонитовых глинах и перекрыта песчаными и карбонатными породами нижнего сармата. Мощность этой залежи около 0,8 м. Она не на всем простирании литологически однородна. В ней местами встречаются прослои брекчиевидной серой глинистой породы, богатой пирокластическим материалом и включающей остатки диатомовой микрофлоры. Но на отдельных интервалах эта бентонитовая залежь более или менее однородна и без видимых включений других пород. Рассматриваемые нами бентонитовые глины имеют типичную серовато-зеленую окраску. Они жирные на ощупь, довольно вязкие и без видимой слоистости. Гранулометрия их весьма характерна. По механическому анализу, в них содержится 77,5% частиц размером мельче одного микрона, 7,0% фракций с диаметром зерен от 1 до 10 мк, 13,0% алевритовой и 2,5% псамитовой примеси.

Попорционный минералогический анализ, кристаллооптические исследования, а также рентгенометрия однозначно показывают, что главным минералом бентонитов является монтмориллонит, определяющий все специфические свойства породы. В качестве примесей в них найдены гидрослюда, зерна аллотигенного кварца, олигоклаза, пелитоморфный кальцит, редкие зерна микроклинна, следы ильменита и других аксессуарных минералов. В крупнопелитовых и алевритовых фракциях часто встречаются еще зеленовато-коричневые агрегаты полностью не раскристаллизованного вулканического стекла, но замещенного участками чешуйчатым агрегатом монтмориллонита и цеолитами.

В шлифах под микроскопом бентонитовые глины имеют чешуйчатое сложение. Чешуйки монтмориллонита бледно-зеленоватые, имеют положительное удлинение и прямое погасание. Светопреломление и двупреломление их невысокие. В ориентированных агрегатах с помощью иммерсии были получены следующие константы: $Ng' - Np' = 1,527 - 1,505 = 0,022$ (все $= 0,002$)*.

Данные рентгенометрического анализа приведены в табл. 1. Монтмориллонит на рентгенограмме дал почти полный дифракционный спектр рефлексов. Но линии получены широкие и с диффузными краями, что объясняется несовершенной окристаллизованностью минерала. Минералы-примеси представлены небольшим числом рефлексов слабой интенсивности. Кроме гидрослюда, кварца и олигоклаза, рентгеном в бентоните выявлен α -кristобалит ($\alpha = 4,04 \text{ kX}$). Но, судя по интенсивности этого рефлекса, содержание кристобалита в бентоните явно небольшое. Другими методами анализа этот минерал не обнаруживается.

Монтмориллонитовая природа бентонитов устанавливается на дериватографе по реакциям дегидратации**.

В процессе нагревания бентонита до $900 - 910^\circ$ происходит непрерывная потеря в весе, обусловленная дегидратацией минерала и удалением других летучих компонентов, скорость которой зависит от фазового состояния и характера связи летучих компонентов с минеральным комплексом.

* Измерение велось в пластинках, высушенных до 100° .

** Дериватограф системы Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрден.

Таблица 1

Рентгенометрическая характеристика бентонита
(Наславчинское месторождение, проба 712)

| Интенсивность рефлексов | d/n | hkl | Минеральный состав |
|-------------------------|-----------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 10 | 15,0 | 001 | Монтмориллонит |
| 2 на фоне | 10 | 002 | Гидрослюда |
| 2 | 9,0 | 002 | Монтмориллонит |
| 2 шр | {4,97 4,85 | 004 | Гидрослюда |
| 7 ш | 4,42 | 110; 020 | Монтмориллонит |
| 1 | 4,04 | | α -Кристаллит |
| 2 шр | {3,67 3,65 | 1010 β 006 β | Кварц Гидрослюда |
| 5 ш | 3,33 | 1010 | Кварц |
| 1 | 3,18 | 060 | Гидрослюда |
| 2 шр | {3,04 2,98 | 006 | Олигоклаз Монтмориллонит |
| 1 | 2,82 | | Монтмориллонит |
| 6 шр | 2,57 | 130; 200 | Гидрослюда |
| 2 | 2,55 | | Гидрослюда |
| 1 | 2,40 | | Кварц |
| 1 | 2,11 | | Монтмориллонит |
| 2 | 1,813 | | Кварц |
| 4 шр | 1,695 | | Монтмориллонит |
| 4 шр | {1,653 1,642 | 330; 060 | Кварц Монтмориллонит |
| 1 ш | 1,535 | | Гидрослюда |
| 8 шр | 1,496 | 060 | Кварц, гидрослюда |
| 2 | 1,375 | | Монтмориллонит |
| 4 шр | 1,293 | 260; 400 | Монтмориллонит |
| 4 шр | 1,245 | 170; 420 | Монтмориллонит |

Примечание. ш — широкий рефлекс; шр — широкий рефлекс с размытыми краями. Условия съемки: УРС — 600, излучение Fe- α ; РКУ — Φ 14 мм, экспозиция 6 часов.

При определенных температурах эти состояния становятся неустойчивыми, что обуславливает максимумы потери веса и появление эндоэффектов.

На кривой нагревания бентонитов, которая приводится вместе с синхронной ей кривой изменения веса (рис. 1), отмечается глубокий эндо-термический эффект в интервале температур от 20 до 250° с максимумом при 140° и площадкой при 180—200°, при этом теряется около 14,25% к весу вещества. Эффект обусловлен выделением минеральным веществом гигроскопичной воды и воды, адсорбированной разбухающими минералами (главным образом монтмориллонитом и гидрослюдой). Площадка же 180—200° показывает потерю воды, занимающую межслоевые пространства в кристаллической структуре, и разложение гидроокисей кальция и магния, занимающих обменные позиции в решетках монтмориллонита и гидрослюды (иллита) (см. химический анализ, табл. 2).

Второй эффект, хорошо проявившийся в интервале температур 600—750°, с максимумом при 700° и потерей в весе 2,9%, связан с разрушением гидросильных прослоек монтмориллонита, находящихся в октаэдрической структуре.

В интервале температур 750—910° наблюдается небольшой эндоэффект с точкой инверсии при 910°, который, вероятно, связан с концом дегидратации минералов и распадом их кристаллической структуры.

Наличие на кривой небольшого экзотермического эффекта с максимумом при 940° объясняется выделением тепловой энергии при образовании новых кристаллических фаз из дегидратированных силикатов.

Дериватограмма, а также построенная на ее основе гистограмма фазового состава воды в бентоните (рис. 2) показывает, что при нагревании бентонита выделение воды носит импульсный характер и обусловлено (как было указано выше) ее фазовым состоянием и характером связи в кристаллической решетке.

Химический состав бентонита приведен в табл. 2. Данные таблицы показывают высокое содержание кремнезема (53,58%) при очень небольшом количестве свободного кварца и кристаллита. Характерно также низкое содержание железа (2,68% Fe₂O₃) и окиси магния, замещающих позиции алюминия в октаэдрических прослоках монтмориллонита, и высокое содержание низкотемпературной воды, адсорбированной дисперсными кристаллами монтмориллонита и гидрослюды.

Исходя из микроскопических, рентгеновских и термических исследований, мы пересчитали химический анализ на минеральный состав. Пересчет произведен по методике, разработанной И. Д. Старынкевич-Борнеман [9], и дан без учета гигроскопической воды. Приведенный состав характерен для высококачественного природного минерала, в котором изменение вулканического материала получило наиболее полное завершение. Количество примесей, не обладающих сорбционными свойствами, составляет около 12,5%.

Проведенные минералогические исследования позволили выяснить парагенезис монтмориллонита с гидрослюдой типа иллита. В связи с

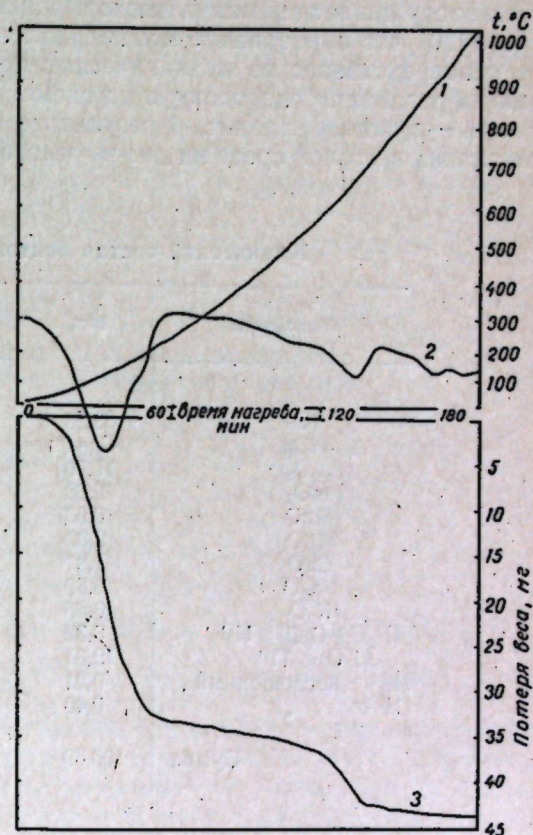


Рис. 1. Дериватограмма фазового состояния бентонита:
1 — термический анализ (ТА); 2 — дифференциальный термический анализ (ДТА); 3 — термогравиметрическая кривая (ТГ).

этим заслуживает внимания высказывание В. С. Саянова и В. М. Бобринского [10], что образование монтмориллонита в бентонитах происходило непосредственно из вулканических продуктов (стекло), а через стадию образования гидрослюда по схеме: вулканическое стекло → гидрослюда → монтмориллонит, в результате гидролитических реакций, протекающих в иловой среде на дне морского бассейна.

Таблица 2

Химический состав бентонитовой глины

| Компоненты | Вес, % | Молекулярные количества | Атомные количества катионов |
|----------------------------------------------|--------|-------------------------|-----------------------------|
| SiO ₂ | 53,58 | 892 | 892 |
| TiO ₂ | Следы | — | — |
| Al ₂ O ₃ | 17,70 | 174 | 348 |
| Fe ₂ O ₃ | 2,68 | 17 | 34 |
| MnO | 0,03 | — | — |
| MgO | 2,30 | 57 | 57 |
| CaO | 1,81 | 32 | 32 |
| Na ₂ O | 0,39 | 6 | 12 |
| K ₂ O | 0,66 | 7 | 14 |
| (H ₂ O + C ₂ O) > 110° | 8,32 | 462 | 924 |
| H ₂ O < 110° | 12,31 | — | — |
| Mg ²⁺ поглощенный | 0,21 | 9 | 9 |
| Ca ²⁺ | 0,40 | 10 | 10 |
| Сумма | 100,39 | | |

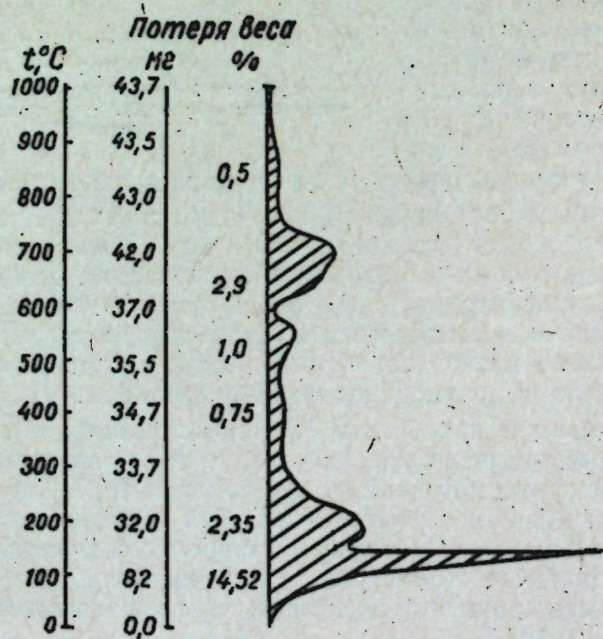
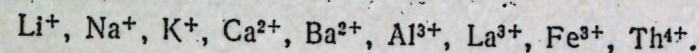


Рис. 2. Гистограмма фазового состояния бентонита

Природные минеральные сорбенты проявляют ионообменные свойства [11—13]. Эта способность обусловлена появлением на поверхности минерала нескомпенсированных зарядов за счет замещения в кристаллической решетке Si⁴⁺ и Al³⁺ на катионы более низкой валентности, а также за счет имеющегося в решетке способного к обмену гидроксильного водорода. В некоторых работах указывается на зависимость адсорбционной способности от ионообменного замещения [14]. Так, например, замещение Ca²⁺ и Mg²⁺ на Na⁺ ведет к пептизации осадка [4].

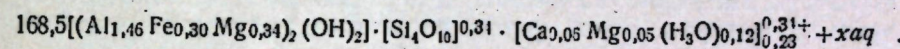
Нами были получены следующие катионзамещенные формы бентонита:



Минеральный состав по пересчету анализа

| | об. % |
|--------------------|-------|
| Монтмориллонит | 77,5 |
| Гидрослюда | 10,0 |
| Кварц, кристобалит | 5,0 |
| Плагиоклаз №22—23 | 4,3 |
| Карбонат кальция | 3,2 |

Выведена кристаллохимическая формула монтмориллонита:



Методика получения Me-замещенных форм следующая: исходный бентонит обрабатывался раствором соответствующей соли (на 100 г образца — 300 мл 0,5 н. раствора) и перемешивался непрерывно на механическом встряхивателе марки «Iabor» в течение 6 часов. Осадок отделялся центрифугированием. Операция повторялась 3—4 раза. Контроль за полнотой обменного замещения велся измерением pH центрифугата на лабораторном pH-метре ЛП-58 со стеклянным электродом. Ниже приведены значения pH:

| Li ⁺ | Na ⁺ | K ⁺ | Ca ²⁺ | Ba ²⁺ | Al ³⁺ | La ³⁺ | Fe ³⁺ | Th ⁴⁺ |
|-----------------|-----------------|----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 7,9 | 7,3 | 7,3 | 6,7 | 7,1 | 3,6 | 6,1 | 1,9 | 2,8 |
| 7,8 | 7,4 | 7,3 | 7,0 | 7,0 | 3,5 | 5,8 | 2,0 | 2,5 |
| 7,8 | 7,4 | 7,3 | 7,0 | 7,3 | 3,4 | 4,3 | 2,0 | 2,4 |

По окончании ионного обмена осадок промывался несколько раз водой (контроль по Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻), высушивался в сушильном шкафу при постепенном повышении температуры от 50 до 110°, измельчался и просеивался через сито 0,315 мм.

Me-замещенные формы бентонита окрашены в белый цвет за исключением Fe³⁺-формы, окраска которой светло-коричневая.

Известно несколько способов увеличения адсорбционной способности природных сорбентов. Наряду с термической и ультразвуковой обработкой получила широкое распространение кислотная активация [15—17]. При обработке природного образца соляной или серной кислотой происходит увеличение общей пористости за счет вымывания полуторных окислов, а также окислов Ca, Mg, K, Na.

Методика активирования: отмытый, высушенный, измельченный и просеянный природный бентонит активировался при нагревании на кипящей водяной бане в колбе с обратным холодильником при непрерыв-

ном перемешивании в течение 6 часов. Расход кислоты: на 100 г образца — 200 мл 25%-ной серной кислоты. По окончании реакции осадок отфильтровывался на воронке Бюхнера, промывался дистиллированной водой до полного исчезновения ионов SO_4^{2-} , отделялся центрифугированием, высушивался в сушильном шкафу при постепенном повышении температуры от 50 до 110°, измельчался и просеивался через сито 0,315 мм.

Химический анализ бентонита, активированного серной кислотой (в %):

| SiO_2 | R_2O_3 | CaO | MgO | Потери при прокаливании |
|----------------|------------------------|------|------|-------------------------|
| 70,12 | 12,46 | 0,48 | 0,80 | 14,20 |
| 70,21 | 12,28 | 0,45 | 0,82 | 14,14 |

Аналогично проводилось активирование соляной кислотой.

Химический анализ бентонита, активированного соляной кислотой (в %):

| SiO_2 | R_2O_3 | CaO | MgO | Потери при прокаливании |
|----------------|------------------------|------|------|-------------------------|
| 81,03 | 7,14 | 0,48 | 0,90 | 10,15 |
| 80,16 | 7,50 | 0,47 | 0,87 | 10,28 |

Результаты анализов указывают на неодинаковое действие кислот на природный минерал. Более полное вымывание полуторных окислов достигается в случае активирования соляной кислотой.

Из активированного серной кислотой бентонита по описанной выше методике были получены следующие Me-замещенные: Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} . Полнота ионного замещения контролировалась измерением pH, которое приводится ниже:

| Li^+ | Na^+ | K^+ | Ca^{2+} | Ba^{2+} | Al^{3+} | Fe^{3+} |
|---------------|---------------|--------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 2,3 | 3,2 | 3,2 | 2,6 | 2,5 | 2,8 | 1,9 |
| 2,7 | 3,3 | 3,6 | 3,0 | 2,7 | 3,1 | 1,8 |
| 2,8 | 3,6 | 3,8 | 3,1 | 2,6 | 2,9 | 1,9 |

В дальнейшем Me-замещенные формы активированного бентонита подверглись тем же операциям, что и Me-замещенные формы природного бентонита.

Me-замещенные формы активированного и неактивированного бентонита исследовались совместно с В. М. Малтабаром и Л. А. Буц в качестве осветлителей вин. Предварительные опыты показали, что некоторые формы химически модифицированных бентонитов могут оказаться эффективными осветлителями.

Выводы

1. Проведен полный химический анализ бентонита с. Наславчи.
2. Проведено рентгенографическое и термическое исследование бентонита и на их основании сделан пересчет химического анализа на минеральный состав. Выведена кристаллохимическая формула монтмориллонита.
3. Кислотная активация природного бентонита и последующий химический анализ показали, что при активации вымываются полуторные окислы, а также окислы Ca, Mg, Na, K

4. Исследована ионно-обменная способность природного и активированного бентонита.
5. Предварительные опыты выявили возможность применения некоторых форм химически модифицированного бентонита в качестве осветлителей вин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Д. Овчаренко, С. П. Ниципоренко, Н. Н. Круглицкий, В. Ю. Третьинник. Исследование в области физико-химической механики дисперсий глинистых минералов. Киев, Изд-во АН УССР, 1965.
2. Б. В. Липис, В. Н. Никандрова, Н. П. Тихонова. Садоводство, виноградарство и виноделие МССР. № 3, 36, (1960).
3. Р. Д. Бегунова, О. С. Захарина, И. М. Шур. Применение бентонитов в виноделии. М., ЦИНТИ Пищепром, 1963.
4. Ф. Д. Овчаренко. Гидрофильность глины и глинистых минералов. Киев, Изд-во АН УССР, 1961.
5. Бентонитовые глины Грузии и их применение в народном хозяйстве. Тбилиси, АН ГрузССР, 1953.
6. Бентониты Узбекистана. Ташкент, АН УзССР, 1963.
7. «Советская Молдавия», 1965, 7 января.
8. «Советская Молдавия», 1965, 11 июня.
9. И. Д. Борнеман-Старынкевич. Руководство по пересчету химических анализов минералов. М., АН СССР, 1964.
10. В. С. Саянов, В. М. Бобринский. Изв. Молд. фил. АН СССР, № 7(52), (1958).
11. А. И. Растранико. Сб. Природные минеральные сорбенты, Киев, Изд-во АН УССР, (1950).
12. М. В. Эйриш. Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология, 4, 1, 64, (1961).
13. А. Вейс, М. Мелер, Г. Кох, У. Гофман. Z. anorg. und allgem. Chem., 284, Nr. 4—6, 247, (1956).
14. Н. Ф. Ермоленко, Л. П. Ширинская. Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология, 5, 3/468, (1962).
15. Г. К. Меесеров, Докл. АН СССР, 88, 3, 503, (1963).
16. В. М. Николаев, В. Ф. Багрецов, Ю. А. Колмыков. Ж. прикл. химии, 36, 3, 692, (1963).
17. А. И. Горнак. Сб. Ионнообмен и сорбция из растворов. Минск, Изд-во АН БССР, (1963).

Н. И. ЛОБАНОВ, А. А. ГОВОРОВ, В. Н. ШАФРАНСКИЙ,

А. Б. КЛИГЕР, А. И. ВЛАСОВ

ТЕРМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАЛЗАМЕЩЕННЫХ БЕНТОНИТОВ

Исследования процессов кислотной активации глинистых минералов представляют большой теоретический и практический интерес, в частности для использования глин в качестве катализаторов и сорбентов [1].

В данной работе исследовалось влияние предварительной кислотной активации монтмориллонита на содержание низкотемпературной (адсорбционной) воды в гомоонных формах Li, K, Na, Ca, Fe, Al, Ba.

Количественное определение содержания воды производилось методом комплексного термического анализа, проводимого на дериватографе системы Паулик и Эрден [2].

В качестве исходного материала был взят бентонит месторождения Наславчи, соответствующий примерно чистому Ca-монтмориллониту [3].

Активация бентонита проводилась 25%-ной серной кислотой при 100°C в течение 6 часов, при расходе кислоты 200 мг/100 г глины. По окончании активации осадок промывался до отсутствия реакции на SO_4^{2-} , высушивался при 110°, измельчался и просеивался через сито 0,315 мм. В табл. 1 приведен химический состав исходного и активированного бентонита.

Таблица 1

| | SiO ₂ | R ₂ O | MgO | CaO | п. п. п. |
|-------------------|------------------|------------------|------|------|----------|
| Исходный бентонит | 53,58 | 20,38 | 2,30 | 1,81 | 20,63 |
| Активированный | 70,12 | 12,46 | 0,48 | 0,80 | 14,20 |

Из исходного и активированного бентонита готовились гомоонные формы Li, K, Na, Ca, Fe, Al, Ba путем обработки растворами соответствующих солей (300 мл раствора 0,5 н. на 100 г бентонита) с непрерывным перемешиванием в течение 6 часов. Осадок отделялся центрифугированием. Обработка повторялась 3—4 раза, до постоянства pH центрифугата. Затем осадок промывался несколько раз водой, высушивался при 110°, измельчался и просеивался (0,315 мм).

Комплексный термический анализ проводился на навесках в 300 мг, при скорости нагревания 5°/мин., полученные дифференциальные термограммы и термогравиметрические кривые представлены на рис. 1—7.

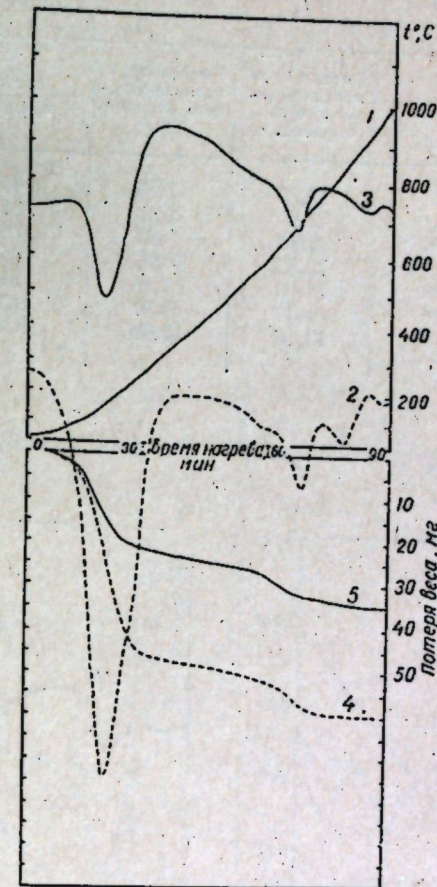


Рис. 1. Дериватограмма Li⁺-форм металлзамещенных бентонитов (навеска 300 мг).

В табл. 2 и 3 приведены величины потерь массы образцов, определенные по термогравиметрическим кривым, при максимумах первого эндотермического эффекта (табл. 2) и при полном прекращении потерь массы, соответствующих данному эффекту (табл. 3).

Таблица 2

| Форма | Потеря веса неактивированного образца, % | Потеря веса активированного образца, % | % Актив. неактив. |
|------------------|------------------------------------------|----------------------------------------|-------------------|
| Li ⁺ | 9,33 | 4,66 | 50 |
| K ⁺ | 2,66 | 1,33 | 50 |
| Na ⁺ | 3,00 | 2,33 | 78 |
| Ca ²⁺ | 7,66 | 7,66 | 100 |
| Fe ³⁺ | 3,00 | 3,10 | 103 |
| Al ³⁺ | 7,33 | 8,00 | 109 |
| Ba ²⁺ | 8,00 | 11,00 | 137 |

Таблица 3

| Форма | Потеря веса неактивированного образца, % | Потеря веса активированного образца, % | Актив. неактив. % |
|------------------|------------------------------------------|----------------------------------------|-------------------|
| Li ⁺ | 16,00 | 7,16 | 45 |
| K ⁺ | 3,83 | 2,33 | 61 |
| Na ⁺ | 4,83 | 3,66 | 76 |
| Ca ²⁺ | 12,33 | 10,66 | 86 |
| Fe ³⁺ | 11,16 | 10,16 | 91 |
| Al ³⁺ | 4,33 | 4,50 | 103 |
| Ba ²⁺ | 13,16 | 14,00 | 106 |

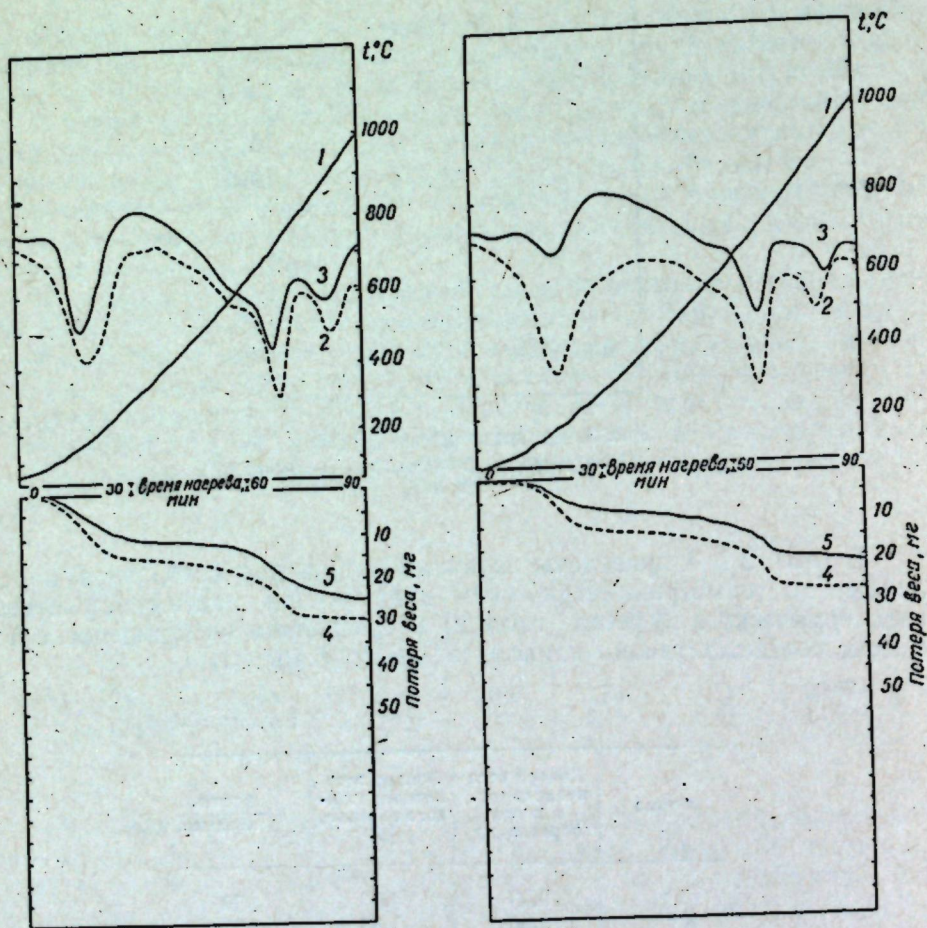


Рис. 2. Дериватограмма K⁺-форм Ме-замещенных бентонитов (навеска 300 мг). Условные обозначения см. на рис. 1.

Рис. 3. Дериватограмма NH₄⁺-форм Ме-замещенных бентонитов (навеска 300 мг). Условные обозначения см. на рис. 1.

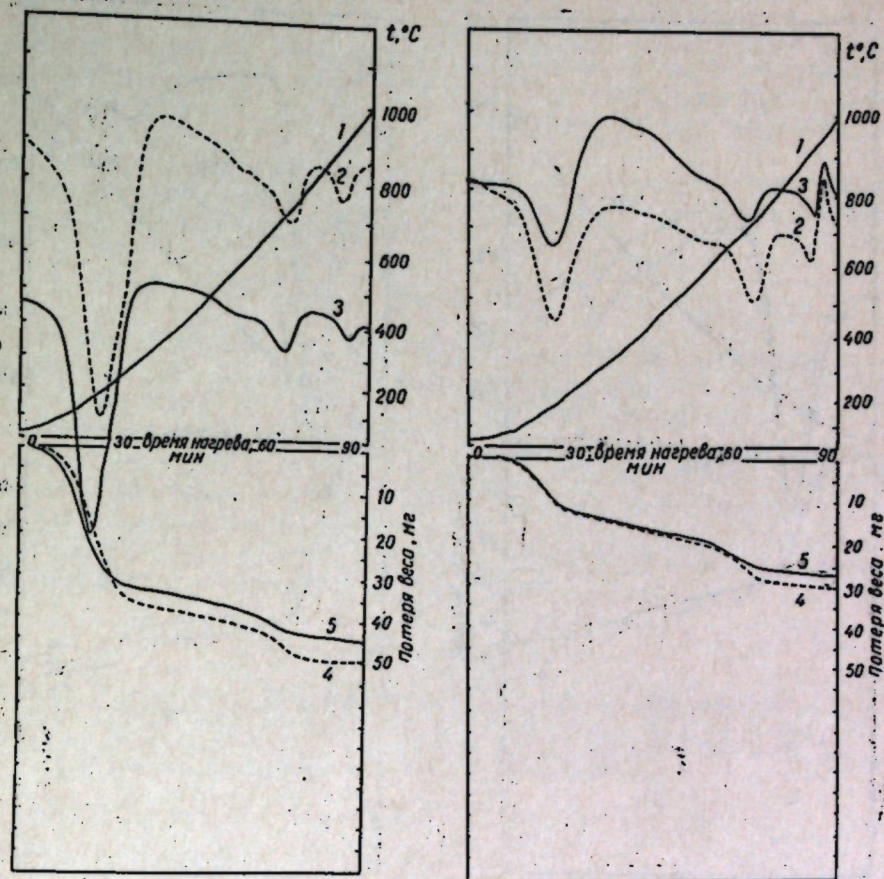


Рис. 4. Дериватограмма Ca²⁺-форм Ме-замещенных бентонитов (навеска 300 мг). Условные обозначения см. на рис. 1.

Рис. 5. Дериватограмма Fe³⁺-форм Ме-замещенных бентонитов (навеска 300 мг). Условные обозначения см. на рис. 1.

Таблица 4

| Форма | Потеря веса неактивированного образца, % | Потеря веса активированного образца, % | Актив. неактив. % |
|------------------|------------------------------------------|----------------------------------------|-------------------|
| Li ⁺ | 19,99 | 11,50 | 58 |
| K ⁺ | 8,98 | 4,82 | 64 |
| Na ⁺ | 9,82 | 8,49 | 85 |
| Ca ²⁺ | 16,66 | 14,98 | 86 |
| Fe ³⁺ | 9,92 | 9,16 | 92 |
| Al ³⁺ | 16,65 | 14,92 | 90 |
| Ba ²⁺ | 17,15 | 18,49 | 107 |

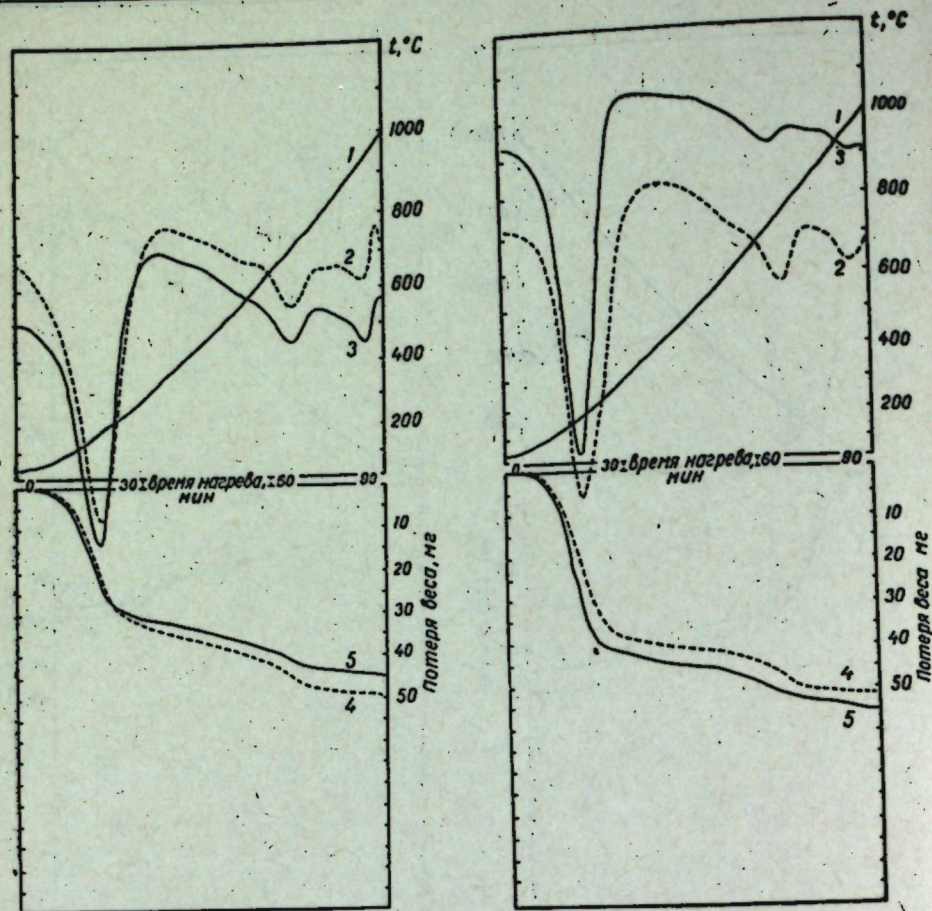


Рис. 6. Дериватограмма Al^{3+} -форм Ме-замещенных бентонитов (навеска 300 мг). Условные обозначения см. на рис. 1.

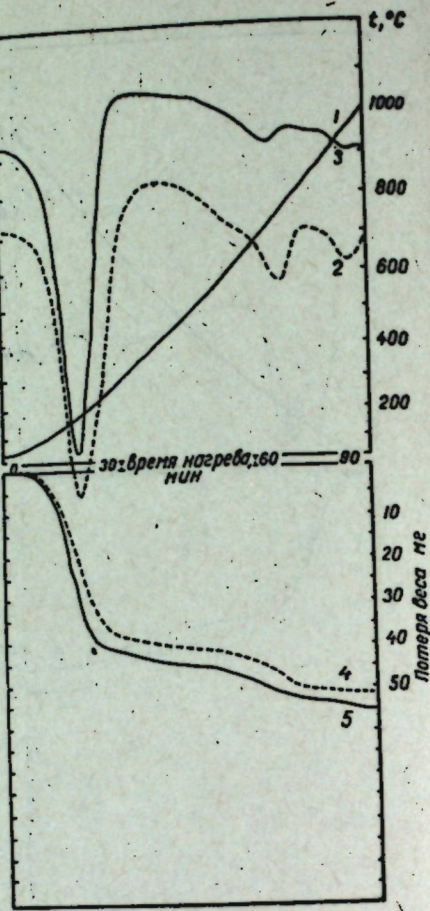


Рис. 7. Дериватограмма Ba^{2+} -форм Ме-замещенных бентонитов (навеска 300 мг). Условные обозначения см. на рис. 1.

Эти данные показывают, что:

1) предварительная кислотная активация монтмориллонита изменяет содержание низкотемпературной воды в гомоионных формах;

2) для Li, K, Na форм это изменение происходит в сторону понижения содержания воды, а для Al и Ba форм — в сторону увеличения; для Ca^{2+} и Fe^{3+} форм, по данным табл. 3, имеется уменьшение содержания воды, а по данным табл. 2 — неизменность ее содержания для Ca^{2+} формы и слабое увеличение для Fe^{3+} формы;

3) процентное соотношение содержания воды в активированных и неактивированных гомоионных формах увеличивается согласно серии Li, K, Na, Ca, Fe, Al, Ba форм. Интересно отметить, что в этой же последовательности увеличивается, как известно, прочность связи обменных катионов.

В табл. 4 приведены величины общей потери массы каждого образца при $1000^{\circ}C$. Как видно, предварительная активация монтмориллонита вызывает понижение общей потери массы при 1000° , для всех гомоионных

форм, кроме Ba^{2+} формы, для которой наблюдается некоторый прирост, по-видимому, за счет низкотемпературной воды. Следует отметить, что указанное уменьшение общей потери массы наибольшее для Li формы и наименьшее для Fe формы, т. е. изменяется согласно вышеуказанной серии.

Наконец следует отметить, что температура максимума третьего эндотермического эффекта для всех исследованных образцов несколько повышена в результате активации.

Выводы

1) Методом комплексного термического анализа установлено, что предварительная кислотная активация монтмориллонита изменяет содержание низкотемпературной воды в гомоионных формах, понижая его для Li, K, Na-форм и повышая для Al^{3+} и Ba^{2+} форм.

2) Относительное содержание воды в активированных и неактивированных гомоионных формах увеличивается в той же последовательности, что и прочность связи катионов.

3) Активация несколько повышает температуру максимума третьего эндотермического эффекта монтмориллонита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Д. Овчаренко. Гидрофильность глин и глинистых минералов. Киев, 1961.
2. F. Paulik, J. Paulik, L. Erdely. Z. für anal. chem., 160, 4, 241, (1958).
3. Н. И. Лобанов, А. И. Симонов, В. Н. Шафранский, А. Б. Клигер, А. И. Болдеску. Известия АН МССР, № 9, 74 (1966).

Н. И. ЛОБАНОВ, В. М. МАЛТАБАР, В. Н. ШАФРАНСКИЙ,
А. Б. КЛИГЕР, Л. А. БУЦ, А. И. БОЛДЕСКУ

ВЛИЯНИЕ ИОНООБМЕННОГО ЗАМЕЩЕНИЯ НА ОКЛЕИВАЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ МОЛДАВСКИХ БЕНТОНИТОВ

Одной из актуальнейших и нерешенных полностью проблем виноделия являются белковые помутнения вин. Из всех высокомолекулярных соединений вина белки характеризуются наибольшей физико-химической активностью и очень часто образуют белково-смешанные помутнения коллоидного типа [1]. Наиболее надежное средство предупреждения помутнения — обработка вина оклеивающими материалами. Для этой цели используются минеральные адсорбенты, в частности бентониты [2—3].

Бентонит, переведенный в суспензию в воде или вине, образует коллоидную дисперсию, частицы которой, заряженные отрицательным электричеством, притягивают ионы металлов и положительно заряженные частицы протеннов [4].

Обычные природные бентониты недостаточно эффективны. Более эффективными являются определенным образом модифицированные образцы. Бентониты активируются ультразвуком [5], содой, серной или соляной кислотой.

Адсорбционные свойства бентонитов в большой мере зависят от ионообменного замещения [6—7].

Однако химически модифицированные бентониты у нас в республике до сих пор не изучались, поэтому была поставлена настоящая работа с целью выяснения влияния ионообменного замещения на оклеивающую способность бентонитов.

Химическая обработка бентонита

Нами были получены катионзамещенные формы бентонита. Для этой цели отмытый, перемолотый, просеянный и высушенный бентонит суспензировался в растворе соответствующей соли и перемешивался длительное время на механическом встряхивателе [8]. Так, для получения Na^+ -формы поступали следующим образом: 100 г бентонита суспензировалось в 300 мл 0,5н раствора NaCl , суспензия перемешивалась в течение 6 часов, осадок отцентрифугировался. Для более полного замещения операция повторялась 3—4 раза. Ход замещения контролировался определением рН центрифугата (рН=7,35; 7,40; 7,45.) После окончания реакции осадок промывался несколько раз водой до полного удаления Cl^- (проба с AgNO_3), высушивался в сушильном шкафу, измельчался и просеивался через сито 0,315 мм (наиболее подходящая фракция в условиях нашего опыта). По аналогичной методике были получены K^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} -формы.

Бентонит модифицировался также кислотой. С этой целью соответствующим образом подготовленный образец активировался серной кислотой при нагревании в течение 6 часов, затем перемалывался и просеивался. Из активированного бентонита с помощью ионного обмена по описанной выше методике получены Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} -формы.

Все Me -замещенные формы неактивированного и активированного бентонита окрашены в белый цвет, за исключением Fe^{3+} -бентонитов, окраска которых светло-коричневая. Все вышеуказанные образцы катионзамещенного активированного и неактивированного бентонита подверглись исследованию на способность оклейки вин.

Исследование взаимодействия Me -замещенных форм бентонита с вином

В качестве материала для осветления было использовано неосветленное крепленое вино мускатель.

Для определения наиболее оптимального количества адсорбента были проведены три параллельных опыта с различным содержанием бентонита: 0,5, 1 и 2 г на 500 мл вина. Навеска адсорбента замачивалась теплой водой до тестообразного состояния и выдерживалась в течение суток при 22—25°C. В процессе замачивания определялась степень набухания различных Me -замещенных форм бентонита. Оказалось, что наряду с контрольным образцом (аскангель), объем которого увеличивался в четыре раза, наибольшее набухание произошло в образце Na^+ -бентонита (6 раз), несколько меньше в K^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} -образцах неактивированного бентонита. Не подверглись набуханию Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} -формы активированного бентонита, а также Fe^{3+} -форма неактивированного образца. В связи с этим дальнейшему исследованию подвергались только набухающие Me -замещенные формы неактивированного бентонита.

Предварительные опыты проводились в полулитровых емкостях следующим образом: смоченные водой и выдержанные одни сутки при комнатной температуре образцы суспензировались в 0,5 л вина. Суспензия тщательно перемешивалась и оставлялась стоять для оклейки в подвальных условиях при температуре 14—16°C. Было установлено, что вино, обработанное Na^+ -формой бентонита, осветляется быстро, сразу же после перемешивания образуются крупные хлопья, оседающие в течение 10 минут; и вино полностью становится прозрачным на второй день. Осадок полуплотный бело-розового цвета.

Действие K^+ -формы бентонита аналогично Na^+ -форме, однако осветление протекает медленнее (вино полностью становится прозрачным на четвертый день).

При обработке вина Ca^{2+} -формой осветление идет еще медленнее (вино становится прозрачным на пятый день), однако, в отличие от Na^+ - и K^+ -форм, образуется плотный осадок.

Вино, обработанное Al^{3+} -бентонитом, осветлялось также медленно (стало прозрачным на пятый день) без крупных хлопьев, осадок плотный, неподвижный.

При сравнении осадков Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и Al^{3+} -бентонитов следует, что при переходе от Me^+ -формы к Me^{2+} и Me^{3+} -формам происходит уплотнение осадка.

Контрольная проба вина, обработанная аскангелем, стала прозрачной на второй день, сразу же после внесения адсорбента образовались хлопья, осадок рыхлый серовато-белого цвета.

Вино исследовалось на разливозойкость по методу Унгурия [9]. Разливозойкими оказались пробы, оклеенные Na^+ -формой (во всех опытах не наблюдалось помутнения), Ca^{2+} -формой (опыт с 2 г бентонита) и аскангелем (1 и 2 г на 0,5 л).

Проведены опыты по определению уменьшения содержания азота

в вине [10], осветленном Na^+ -формой бентонита. Эксперимент проводился в 10-литровых емкостях по описанной выше методике.

Содержание белкового азота в пробе

| Исходное вино | г | мг/л 87,5 |
|-------------------------------------------|---|-----------|
| Вино, оклеенное Na^+ -бентонитом | 1 | 13,1 |
| | 2 | Следы |
| Вино, оклеенное аскангелем | 1 | 17,5 |
| | 2 | Следы |

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Яцина. Осветление вин и стабилизация их против коллоидных помутнений. ЦИНТИ Пищепром, № 5, (1964).
2. Ж. Рибери-Гайон. Виноделие, М., Пищепромиздат, 1956, стр. 411.
3. Р. Д. Бегунова, О. С. Захарина, И. М. Шур. Применение бентонитов в виноделии, М., ЦИНТИ Пищепром, 1963.
4. Г. Гросст. Технология вина, М., Пищепромиздат, 1958, стр. 278.
5. В. И. Нилов, Г. Г. Ерменко. Садоводство, виноградарство и виноделие, МССР, № 1, 32, (1965).
6. Н. Ф. Ермоленко, Л. П. Ширинская. Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология, 5, № 3, 468, (1962).
7. Ф. Д. Овчаренко. Гидрофильность глины и глинистых минералов. Киев, Изд-во АН УССР, 1961.
8. Н. И. Лобанов, В. Н. Шафранский, А. Б. Клигер, А. И. Болдеску. Изв. АН МССР № 11, (1965).
9. П. Н. Унгурия. Труды МНИИСВ и В, 5, 249, (1960).
10. А. М. Фролов-Багреев, Г. Г. Агабальянц. Химия вина, М., Пищепромиздат, 1951, стр. 348.

ВТОРОЕ СОВЕЩАНИЕ ПО ПРИМЕНЕНИЮ
ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ К ИССЛЕДОВАНИЮ
КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

С 5 по 8 октября 1965 года в Кишиневе состоялось Второе совещание по применению физических методов к исследованию комплексных соединений, созданное Академией наук Молдавской ССР, Институтом общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР, Кишиневским государственным университетом и Молдавским отделением Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева.

Организационным комитетом было решено обсудить применение только наиболее новых и перспективных физических методов. Широкое освещение получили электронная и колебательная спектроскопия, электронный и ядерный магнитный резонанс, дифракционные методы, квантовая химия координационных соединений.

По сравнению с первым совещанием по применению физических методов к исследованию комплексных соединений* на настоящем совещании количество докладов увеличилось почти вдвое. Появилась новая секция — хелаты редкоземельных элементов. Выросло количество докладов по квантовой химии, радиоспектроскопии, колебательным и электронным спектрам.

В работе совещания приняли участие около 350 специалистов из научно-исследовательских учреждений и вузов Москвы, Ленинграда, Киева, Кишинева, Новосибирска, Казани, Минска, Ростова-на-Дону, Свердловска, Горького и других городов страны.

На двух пленарных и 15 секционных заседаниях был заслушан и обсужден 121 доклад.

Открывая совещание, академик И. И. Черняев остановился на значении физических методов в современной координационной химии.

А. В. Аблов (Кишинев) нарисовал картину современной химии координационных соединений, где в качестве лигандов часто фигурируют сложные органические соединения. Современная координационная химия находится на стыке классической неорганической и органической химии, в частности она все больше сливается с химией металлоорганических соединений. Строение и свойства всех соединений, в том числе и координационных, могут быть объяснены только на основе квантовой теории. Поскольку координация лигандов вокруг центрального атома приводит часто к образованию высокосимметричных комплексов, очень

* Ж. неорган. химии, 8, 1290, (1963).

плодотворным оказалось при квантовомеханическом рассмотрении этих систем использование следствий из свойств симметрии (теория групп). Только с помощью квантовой теории можно получить от физических методов информацию, касающуюся не только геометрии молекул и кристаллов, но и проникнуть в их электронное строение. Докладчиком был дан обзор работ, выполненных в лабораториях Академии наук Молдавской ССР с момента предыдущего совещания до настоящего времени, по исследованию строения и свойств ряда соединений переходных металлов.

Методом рентгеноструктурного анализа были расшифрованы структуры $[\text{Co Cl}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)\text{en}]$ (В. Н. Биюшкин) $\text{cis-}[\text{Co Cl}_2\text{phen}_2]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (А. Ю. Кон, Т. И. Малиновский), $\text{CdCl}_2 \cdot m\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{Br}$ (Г. Ф. Володина), безводных пропионата и бутирата меди (Ю. А. Симонов). Для выяснения строения координационных соединений со сложными органическими молекулами использовались характеристические частоты в ИК-области. В лабораториях широко применяется комбинированное использование различных физических методов, что позволяет экономить время на выяснение строения соединений. Примером может служить исследование медных солей глицина и dl- α -аланина.

Изучение спектров электронного парамагнитного резонанса растворов бис-диметилглиоксиматомеди позволило вскрыть дополнительную сверхтонкую структуру, обязанную контактному взаимодействию магнитного электрона меди с ядерными спинами атомов азота, и получить таким образом прямое указание на наличие ковалентной связи иона Cu^{2+} с лигандами, причем вероятность нахождения неспаренного электрона на четырех атомах азота одинакова (Р. Х. Тимеров, Ю. В. Яблоков). Изучение спектров резонансного поглощения γ -квантов (спектров Мёссбауэра) диамагнитных соединений железа с тиосемикарбазоном ди-ацетилоксима показало, что отрыв протонов от групп, непосредственно не связанных с центральным атомом, приводит к изменению спектров (В. И. Гольданский с сотр.).

С докладом «Ядерная γ -резонансная спектроскопия в комплексных соединениях» выступил В. И. Гольданский (Москва).

М. А. Порай-Кошиц (Москва) доложил о современном состоянии кристаллохимии комплексных соединений переходных металлов.

Некоторые аспекты химической связи во внутрикомплексных соединениях железа с бидентатными серусодержащими лигандами обсуждались в докладе Э. Е. Вайнштейна, П. М. Валова, Е. Е. Заева, С. В. Ларионова, А. П. Садовского, В. М. Шульмана, Л. М. Васильчиковой (Новосибирск). На основании исследования мёссбауэровских спектров для области температур от 78 до 348°K, а также спектров ЯМР и рентгеновских спектров поглощения для некоторых дитиокарбаматов и ксантогенатов железа сделан вывод о характере связи металл-серы и о ее зависимости от природы органического радикала, а также показано, что в этих соединениях реализуется дативная п-связь.

В докладе И. Б. Берсукера (Кишинев) охарактеризовано современное состояние и показаны возможности квантовой химии координационных соединений, а также дан обзор основных направлений работы отдела квантовой химии АН МССР. Автор остановился на особенностях координационной связи и ее отличии от обычных «валентных» связей. Исследованы электронно-колебательные взаимодействия в комплексах и объяснено происхождение сегнетоэлектричества в перовскитах (лазерное действие и катализ) хелатных соединений и связь между мёссбауэровскими спектрами и параметрами электронного строения.

На секции «Электронные спектры» было представлено 18 докладов. Они посвящены исследованию комплексных соединений в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. На секции «Колебательные спектры» был представлен 21 доклад, связанный с изучением инфракрасных спектров поглощения большого числа комплексных соединений. На секции «Радиоспектроскопия» обсуждались 32 доклада. Широко использовались методы электронного парамагнитного резонанса. На секции «Квантовая химия» было заслушано 18 докладов. Пятнадцать докладов были обсуждены на секции «Дифракционные методы». На секции «Диэлектрические методы, спектрополяриметрия, термодинамика» было доложено 8 докладов; на вновь появившейся секции «Исследование хелатов редкоземельных элементов» было представлено 9 докладов.

Полный отчет о совещании см. Ж. неорганической химии, II, вып. 8 (1966).

А. В. Аблов, Н. Н. Проскина

СОДЕРЖАНИЕ

| | стр. |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Б. П. Коварская, Определение параметров МО и сравнительная оценка трансляния Cl^- , Br^- , J^- из оптических спектров платиновых комплексов | 3 |
| С. В. С. Цукерblatt. Безызлучательные переходы в незаполненных d-оболочках примесных ионов группы железа | 8 |
| Д. Г. Батлер, М. П. Старыш. Тартратоферраты (III) щелочных металлов и аммония | 18 |
| Р. М. Новик, Ш. Е. Вассерштейн. Полярографическое поведение ионов свинца и кадмия на концентрированных фонах азотнокислого лития | 21 |
| И. В. Аронова. Фотоколориметрический метод определения марганца, никеля, железа и кремния в марганцевых сплавах | 25 |
| А. А. Подоленко. Определение тиосемикарбазонов кулонометрическим титрованием | 30 |
| Ю. С. Ляликов, А. С. Солонарь. Полярографическое определение гексахлорбутадиена в продуктах хлорирования полихлорбутанов | 34 |
| Ю. Д. Систер. Об опыте применения трилона Б в переменноточковой полярографии | 37 |
| А. М. Шур, М. М. Филимонова. Полярографическое исследование винилхлоридов | 41 |
| А. А. Семенов. Способ ацилирования оксимов | 47 |
| Д. П. Попа, Г. С. Пасечник. Об одном соединении из золотарника канадского | 50 |
| Ю. М. Ревенко, А. А. Шамшурин. Синтезы в ряду γ -замещенных резорцина. Сообщение VII. О некоторых особенностях реакции Клемменсена в ряду γ -ацилрезорцинов | 53 |
| А. А. Шамшурин, Ю. М. Ревенко. Синтезы в ряду γ -замещенных резорцина. Сообщение VIII. Новый синтез 2,6-диметоксибен-зонитрила | 56 |
| Л. И. Аристов. Получение сополимеров на основе производных 8-оксихинолина и винильных мономеров | 59 |
| В. И. Спектор. Синтез и полимеризация виниловых и алиловых эфиров некоторых кислот фуранового ряда | 65 |
| А. М. Шур, Н. А. Барба. Реакции м- и л-аминоспиролов с некоторыми ароматическими α -бромкетонами | 70 |
| Н. И. Лобанов, А. И. Симонов, В. Н. Шафранский, А. Б. Клигер, А. И. Болдеску. Бентониты севера Молдавии и их физико-химические свойства | 74 |
| Н. И. Лобанов, А. А. Говоров, В. Н. Шафранский, А. Б. Клигер, А. И. Власов. Термическое исследование металлзамещенных бентонитов | 82 |
| Н. И. Лобанов, В. М. Малтабар, В. Н. Шафранский, А. Б. Клигер, Л. А. Буц, А. И. Болдеску. Влияние ионообменного замещения на окисляющую способность молдавских бентонитов | 88 |
| Хроника | 91 |

АКАДЕМИЯ НАУК МОЛДАВСКОЙ ССР

ИЗВЕСТИЯ № 9

Редактор С. Сырцова. Художественный редактор Л. Кирияк. Технический редактор Д. Шехтер. Корректор Л. Танасевская. Сдано в набор 20/V-1966 г. Подписано к печати 18/IV-67 г. АБ03974. Формат 70x108/16. Печатных листов 8,4. Издательских листов 5,9. Тираж 500. Цена 45 коп. Заказ № 698.

Издательство «Карта Молдовеняскэ», Кишинев, Жуковского, № 44.



2-я типография Государственного комитета Совета Министров МССР по печати, Кишинев, Советская, 8.