

**УЧЕНЫЕ
ЗАПИСКИ**

Т О М 88



ХИМИЯ

ЛАТВИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМ. П. СТУЧКИ



УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ

ТОМ 88

ХИМИЯ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «ЗИНАТНЕ»
РИГА 1967

ОТВЕТСТВЕННЫЙ РЕДАКТОР
канд. хим. наук Г. Я. СЛАЙДЫНЬ

*Печатается по решению Редакционно-издательского совета
Академии наук Латвийской ССР от 27 октября 1966 года*

Ф. Г. Фельдман

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРОГРАММИРОВАННОГО ОБУЧЕНИЯ В КУРСЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

О сущности программированного обучения в последнее время опубликовано довольно много различных статей. Однако сравнительно мало таких работ, которые посвящены теории и практике этого нового метода в обучении химии в высшей школе.

Прежде чем приступить к изложению сущности наших исследований, необходимо отметить, что программированное обучение обычно мыслится как механизированное обучение, т. е. при помощи различных технических средств. Если таковых нет, то, по мнению многих авторов, это уже не программированное обучение.

Такое толкование программированного обучения слишком ограниченное и узкое.

В предлагаемом исследовании мы придерживаемся следующей концепции.

Программированное обучение не следует рассматривать как исключаящее традиционные методы обучения. Наоборот. Это дополняющие друг друга две стороны одного и того же педагогического процесса.

Традиционные методы обучения нуждаются в усовершенствовании. А это можно осуществить, разумно сочетая традиционное с положительными идеями программированного обучения.

Основные недостатки традиционных методов обучения общеизвестны. Они особенно ощутимы в организации и проведении самостоятельной работы студентов. А этот вид учебной работы в настоящее время приобретает все большее значение.

Поэтому настоящее исследование начинается с изучения самостоятельной работы. Наблюдения велись во время занятий студентов 1-го курса биологического факультета по качественному химическому анализу. Мы проследили за процессом самостоятельного усвоения учебного материала, пользуясь имеющимися пособиями по аналитической химии; установили, сколько в среднем на это затрачивается учебного времени, какие возникают затруднения и какова эффективность работы.

Оказалось, что только наиболее одаренные студенты самостоятельно усваивают нужный учебный материал. Но и они тратят на это слишком много времени. Методы их мышления оказываются весьма нерациональными. Положение усугубляется еще и тем, что эти нерациональные приемы работы закрепляются в сознании студентов, в связи с чем возникает необходимость в переучивании. Подавляющее же большинство студентов не может самостоятельно усвоить учебный материал, пользуясь имеющимися учебными пособиями. Они, как правило,

сдают коллоквиумы по несколько раз. Следовательно, большинство студентов необходимые знания и навыки приобретают не самостоятельно, а в процессе бесед с преподавателем, во время многократной сдачи коллоквиумов.

Большинство преподавателей считает, что во всем этом виноваты только студенты: они, мол, ленятся, систематически не работают и т. д. Однако наблюдения показали, что это суждение поверхностное, хотя само утверждение, что студенты систематически не работают, является правильным.

Но почему они систематически не работают? Можно ли это объяснить только ленью? Разумеется, нет.

Как правило, первокурсники приступают к учебе с большим интересом и упорством. Однако по мере нарастания и усложнения фактического материала, особенно такого, который надо изучать самостоятельно, первоначальный энтузиазм начинает постепенно затухать. Старательные вначале, студенты постепенно становятся «ленивыми».

Более внимательные преподаватели это явление объясняют так: «Студенты начинают задыхаться под слишком большим бременем фактического материала, который они должны усвоить».

На лекциях по общей неорганической и аналитической химии излагаются только стержневые вопросы. Основной же фактический материал студенты должны изучать самостоятельно, однако у первокурсников нет нужных навыков к самостоятельной работе.

Разумеется, идти по пути сокращения фактического материала нельзя. Наоборот, объем сведений, которые должен усвоить студент как по курсу общей неорганической, так и по аналитической химии, с каждым годом все возрастает. Маловероятно и то, что в будущем будет увеличено количество часов на чтение лекций по общей, неорганической и аналитической химии. Следовательно, надо изыскивать пути улучшения самостоятельной работы студентов.

Но что для этого следует предпринять?

Оказывается, что в имеющихся учебных пособиях по аналитической химии дается фактический материал, необходимый для усвоения, но ничего не сказано о том, как надо учить.

Например, даются уравнения реакций с уже расставленными коэффициентами или в виде ионных схем без коэффициентов. Если уравнения реакций даются с расставленными коэффициентами, то это подстрекает студентов к формальному заучиванию фактического материала без достаточно глубокого осмысливания. Если же уравнения реакций даются в виде ионных схем без коэффициентов, то последние должны расставить сами студенты. Но так как в имеющихся пособиях ответов нет, то студент не может удостовериться, правильно ли он выполнил задание.

Бывает и так. Студент видит, что допущена ошибка, но исправить ее он не в состоянии. Это потому, что в пособиях нет соответствующих наводящих пояснений.

Сходные затруднения испытывают студенты при самостоятельном решении различных задач, объяснений закономерностей протекания различных химических реакций и других вопросов.

Сами студенты о своей самостоятельной работе по имеющимся учебным пособиям высказываются так: «Я учил (учила) по такому-то пособию. При разборе такого-то вопроса возникли затруднения. Дальше было все непонятно. Я консультировался (консультировалась) у других студентов, но и они не могли пояснить. Пришлось прервать самостоятельную работу».

Преподаватели обычно упрекают студентов в том, что они не обращаются за консультацией непосредственно к ним. Но на самом деле это не так-то просто: прочитал в пособии, не понял, а вопрос остался невыясненным, так как преподавателя рядом нет. Студенту не всегда удобно обращаться к преподавателю с вопросами при первой встрече с ним на улице или в коридоре учебного заведения (для консультаций отводятся специальные дни и часы).

Для обеспечения усвоения материала при самостоятельном изучении необходима разработка таких учебных пособий, в которых не только изложен фактический материал, но дана также наиболее рациональная методика усвоения этого материала, обращено внимание на наиболее трудные вопросы, указано на ошибки, допускаемые студентами в самостоятельной учебной работе, и даны вопросы и ответы для самопроверки. Другими словами, пособие должно быть так составлено, чтобы по крайней мере средние по способностям студенты могли самостоятельно разобраться, усвоить нужный учебный материал и убедиться в достоверности усвоенного.

При составлении такого пособия, очевидно, надо руководствоваться некоторыми идеями программированного обучения, а именно: весь учебный материал расчленяется на отдельные небольшие дозы (порции) или шаги. Эти учебные дозы излагаются в определенной последовательности, соответствующей логике данной науки.

Так как программированное обучение предполагает необходимость руководства процессом усвоения, то в учебном пособии следует указать последовательность наиболее рациональных умственных или практических действий, нужных для выполнения определенного задания. Выражаясь словами кибернетики, процесс усвоения следует алгоритмизировать.

Нам пока не удалось создать такого программированного пособия по аналитической химии в целом. Это очень трудоемкая работа. Но мы попытались в изложенном выше аспекте разработать небольшое пособие, облегчающее самостоятельную работу студентов в усвоении окислительно-восстановительных реакций, встречающихся в курсе химического качественного анализа. Как известно, этот раздел курса студенты усваивают с наибольшим трудом.

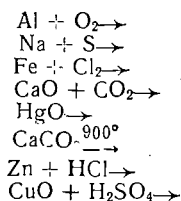
Пособие состоит из пяти разделов. В конце пособия даны ответы на вопросы.

Ниже приведены по всем пяти разделам примеры и последовательность выполнения заданий, которые предлагаются студентам для самостоятельной работы.

ПЕРВЫЙ РАЗДЕЛ

Выполнив задания первого раздела, студенты должны повторить, закрепить и углубить свои знания об окислительно-восстановительных реакциях.

1. Расставьте коэффициенты в нижеприведенных схемах химических реакций и поясните, какие из них и почему относятся к окислительно-восстановительным реакциям:



2. Провести электролиз водных растворов следующих веществ: NaCl , KOH , CuSO_4 , CuCl_2 , AgNO_3 , H_2SO_4 , HBr .

Поясните, какие ионы в каждом конкретном случае будут окисляться и какие будут восстанавливаться и почему.

3. Какие химические реакции будут протекать при растворении в воде сероводорода, аммиака, хлора, углекислого газа и брома, какие из них и почему будут принадлежать к окислительно-восстановительным?

4. В струе водорода сильно нагрели окись меди. Один из студентов, наблюдавший это явление, пояснил, что восстановилась окись меди.

Правильно ли ответил студент?

Объясните сущность этой реакции с электронной точки зрения.

5. Один из студентов ответил, что в реакции металлов с кислотами обычно окислителем является водород. Правильно ли это? Проверьте свои суждения на каком-либо конкретном примере.

В пособии помещен ряд других заданий. Все они подобраны так, чтобы искоренить ту неточность, которую допускают студенты при ответах. Выполняя такого рода задания, студенты задумываются над допущенными ошибками и более глубоко осмысливают сущность окислительно-восстановительных реакций.

ВТОРОЙ РАЗДЕЛ

Задачей этого раздела пособия является оказать помощь студентам в усвоении важнейших окислителей и восстановителей, в умении объяснить, почему они обладают теми или иными свойствами.

1. В качестве восстановителей иногда применяют некоторые металлы.

Поясните, какой из металлов и почему является самым сильным восстановителем.

Даны металлы: Ba, K, Ca, Mg, Fe, Al, Zn, Ag, Cu. Расставьте эти металлы в порядке их восстановительной способности. Свои действия мотивируйте.

Какой из металлов широко применяется в технике как восстановитель? Где именно?

2. В качестве восстановителей применяются некоторые отрицательно заряженные и положительно заряженные ионы.

Даны отрицательные ионы: OH^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- . Расставьте эти ионы в порядке их восстановительной способности. Свои действия мотивируйте.

Даны положительные ионы: Al^{3+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} .

Какие из этих ионов могут быть восстановителями и какие не могут? Почему?

3. В аналитической химии в качестве восстановителей применяют ряд сложных веществ.

Даны вещества: SO_3 , SO_2 , H_2S .

Какое из этих веществ является более сильным восстановителем? Какое из них и почему восстановительных свойств вообще не проявляет?

Почему NaHSO_3 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ можно использовать в качестве сильных восстановителей?

4. Окислителями являются некоторые нейтральные атомы.

Поясните, какие из нижеприведенных атомов являются окислителями и какие таковыми не являются: S, Li, Cl, O, F, Ca, Br.

Даны атомы: S и O; Cl и I.

Какие из них и почему являются более сильными окислителями?

5. Окислителями могут быть и некоторые положительный ионы.

Даны положительные ионы: Zn^{2+} , Fe^{2+} , Na^+ , Cu^{2+} , Ag^+ , Au^{3+} . Расставьте эти ионы в порядке их окислительных способностей. Свои действия мотивируйте.

Какой из известных положительных ионов обладает наименьшими окислительными способностями?

6. Сильными окислителями может быть ряд сложных веществ.

Даны вещества: H_2S , H_2SO_4 , HNO_3 , NH_3 , CrCl_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, MnO_2 , KMnO_4 , MnCl_2 .

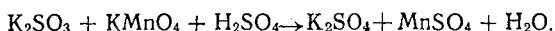
Какие из приведенных веществ можно использовать в качестве окислителей и какие вещества окислительных свойств не проявляют? Ответ мотивируйте.

ТРЕТИЙ РАЗДЕЛ

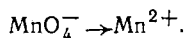
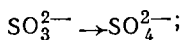
В этом разделе мы попытались алгоритмизировать важнейшие действия, чаще всего применяемые при составлении равенств окислительно-восстановительных реакций. В качестве примера рассмотрим окисление сульфита калия перманганатом калия в кислой среде.

Составление таких уравнений мы рекомендуем студентам выполнять следующим образом.

1. Написать формулы тех веществ, которые между собой реагируют, и формулы веществ, образующихся в результате реакции:

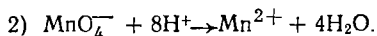
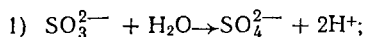


2. Ионы, которые в реакции изменяются, написать в следующем порядке:



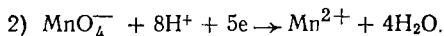
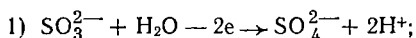
3. Уравнять количество атомов.

Советуем запомнить, что в кислой среде недостающий кислород всегда берется от воды, а лишний кислород связывается ионами водорода. Соответственно с этим пишем:

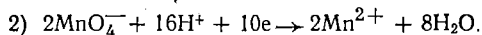
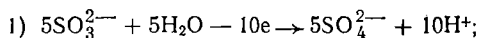


4. Уравнять количество зарядов.

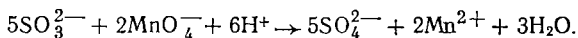
Для этого требуется подсчитать сумму зарядов в правой части. Затем в левой части добавить или отнять столько электронов, чтобы общий заряд левой части был равен заряду правой части. В данном случае это записывается так:



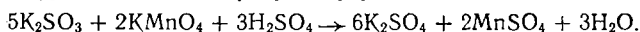
5. Так как количество отданных электронов должно быть равно количеству присоединенных, то



6. Суммировать оба уравнения и сократить коэффициенты:



7. Записать уравнение в молекулярной форме:



Столько же действий и в такой же последовательности мы рекомендуем проделывать при составлении равенств окислительно-восстановительных реакций, протекающих в щелочной и нейтральной среде.

Чтобы студенты легче и быстрее могли ориентироваться во всех трех случаях (кислая, щелочная и нейтральная среда), мы советуем запомнить следующее:

а) в кислой среде атомы кислорода добавляются кислородом воды и при этом образуются ионы водорода. Отнимаются же атомы кислорода ионами водорода и при этом образуется вода:

б) в щелочной среде атомы кислорода добавляются ионами OH^- и при этом образуется вода. Отнимаются же атомы кислорода водой и при этом образуются ионы OH^- ;

в) в нейтральной среде атомы кислорода добавляются кислородом воды и при этом образуются ионы водорода. Отнимаются атомы кислорода водой, но при этом образуются ионы OH^- .

Сходным образом мы алгоритмируем процесс решения различного типа задач, заучивания фактического материала и последовательности выполнения практических работ.

Наш опыт показал, что такое алгоритмирование процесса усвоения, т. е. его расчленение на отдельные шаги с указанием последовательности их выполнения, облегчает самостоятельную работу студентов и повышает их успеваемость.

ЧЕТВЕРТЫЙ РАЗДЕЛ

Выполняя задания этого раздела, студенты убеждаются, что причисление элементов, ионов и сложных веществ к окислителям или восстановителям является относительным. Одно и то же вещество в зависимости от условий протекания реакции

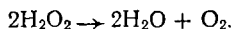
может быть и окислителем и восстановителем. В этом отношении характерным примером является перекись водорода, окислительно-восстановительные свойства которой студенты обычно не понимают.

Чтобы облегчить процесс усвоения свойств перекиси водорода и сходных с нею веществ, мы предлагаем студентам самостоятельно выполнить следующее задание.

1. Какова валентность кислорода в молекуле перекиси водорода?

Для ответа на этот вопрос изобразите электронную формулу этого соединения с учетом смещения электронов.

2. Перекись водорода, как известно, легко разлагается по уравнению



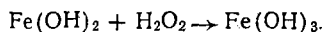
Как изменяется валентность кислорода в этой реакции?

Является ли эта реакция окислительно-восстановительной?

Если является, то что в этой реакции выполняет роль окислителя и что восстановителя?

На основании анализа сущности приведенной выше реакции сделайте вывод о свойствах перекиси водорода.

3. Как известно, при взаимодействии перекиси водорода с гидратом закиси железа $\text{Fe}(\text{OH})_2$ последний переходит в гидрат окиси железа:



Проанализируйте эту реакцию с электронной точки зрения.

Является ли эта реакция окислительно-восстановительной?

Если является, то поставьте нужные коэффициенты и поясните, что в этой реакции окисляется и что восстанавливается. Что служит окислителем и что восстановителем? Какова роль перекиси водорода в этой реакции?

4. При взаимодействии перекиси водорода с хлором выделяется кислород:



Проанализируйте эту реакцию с электронной точки зрения.

Можно ли отнести эту реакцию к окислительно-восстановительной?

Если можно, то что в этой реакции является окислителем и что восстановителем?

Какова роль перекиси водорода в этой реакции?

Чем объясняется разница в поведении перекиси водорода в этих двух реакциях?

Сделайте общий вывод о свойствах перекиси водорода. В конце пособия для задания по разделам имеются соответствующие пояснения, что позволяет студентам убедиться в правильности своих суждений.

ПЯТЫЙ РАЗДЕЛ

В этом разделе студентам предлагается вспомнить и составить уравнения для ряда окислительно-восстановительных реакций, широко применяемых в открытии тех или иных ионов. Например, даются следующие задания.

1. Характерным свойством некоторых катионов третьей аналитической группы (Mn, Fe, Cr, Ni, Co) является их способность окисляться.

Какие степени окисления известны для этих элементов?

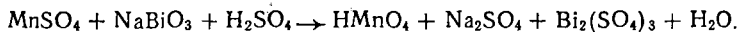
Поясните это при помощи электронной теории и напишите формулы соответствующих известных веществ.

2. Для аналитического обнаружения марганца последний иногда окисляют до высшей степени окисления при помощи NaBiO_3 в азотнокислой среде.

Составьте уравнение этой реакции, если в качестве окисляемого вещества берется $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$.

Подсчитайте сумму коэффициентов в составленном вами уравнении и сравните с ответом в конце пособия.

3. Положительно двухвалентный марганец можно окислить при помощи NaBiO_3 и в серноокислой среде по следующей схеме:



Проставьте соответствующие коэффициенты и по сумме проверьте правильность выполненной вами работы.

Мотивируйте, почему для качественного определения марганца его переводят в высшую степень окисления.

По такому же образцу составлены другие задания, относящиеся к окислительно-восстановительным реакциям. Причем по сумме коэффициентов студенты всегда могут убедиться, правильно ли выполнено соответствующее задание.

ВЫВОДЫ

1. Наблюдения за самостоятельной работой студентов показали, что первокурсники с большим интересом приступают к изучению химической науки. Однако по мере накопления фактического материала, особенно такого, который требует самостоятельного усвоения, энтузиазм постепенно снижается.

2. Во многих случаях это объясняется непосильным и малопродуктивным учебным трудом первокурсников из-за отсутствия соответствующих учебных пособий. В имеющихся учебных пособиях по химии нет указаний о методах изучения того или иного раздела курса.

3. Производительность самостоятельной работы студентов значительно повышается и успеваемость улучшается при наличии пособий, в которых наиболее трудные разделы курса частично спрограммированы.

4. В целях распределения труда и во избежание дублирования создание таких пособий должно координироваться единым методологическим центром.

ERFAHRUNGEN BEI DER ANWENDUNG EINIGER ELEMENTE DES PROGRAMMIERTEN UNTERRICHTS IM LEHRKURSE DER ANALYTISCHEN CHEMIE

F. Feldmanis

ZUSAMMENFASSUNG

1. Untersuchungen über die selbständige Arbeit der Studenten haben ergeben, daß die Studenten des ersten Studienjahres mit großem Interesse an das Studium der Chemie herantreten. Mit der Anhäufung des faktischen Materials, das viel selbständige Arbeit erfordert, sinkt jedoch allmählich der Enthusiasmus am Lernen.

2. Das kann man in vielen Fällen durch einen Mangel an Lernmitteln erklären. In den zur Verfügung stehenden Lehrmitteln der Chemie fehlen vollkommen Hinweise auf die Lernmethoden des einen oder anderen Teiles des Lehrkurses.

3. Die Produktivität der selbständigen Arbeit der Studenten erhöht sich bedeutend und die Fortschritte nehmen zu, wenn Lehrmittel verwendet werden, in denen die schwersten Fragen des Lehrkurses teilweise programmiert sind.

4. Zur besseren Einteilung der Arbeit und um unnützes Doublieren zu vermeiden, sollte die Schaffung derartiger Lernmittel durch ein einziges methodisches Zentrum koordiniert werden.

Г. К. Года

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМЫ KCl—H₃BO₃—H₂O ПРИ 25° С

О тройной системе KCl—H₃BO₃—H₂O в литературе мало данных [1]. При 25° С исследована та часть системы, где борная кислота в твердой фазе, а жидкая фаза содержала хлорид калия от 0 до 6,59% [2] и от 0 до 19,78% [3]. Таким образом, до сих пор не известен состав тройной точки этой системы; также нет данных о составе равновесных жидких фаз при наличии KCl в твердой фазе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа проводилась в изотермической камере при температуре 25±0,2° С. Сосуды для получения равновесных растворов были снабжены внутренними мешалками с 800 об/мин.

К растворам хлорида калия различных концентраций была прибавлена в избытке борная кислота. Для получения растворов, насыщенных по хлориду калия, к ненасыщенным растворам борной кислоты был прибавлен в избытке хлорид калия.

За ходом растворения и насыщения раствора следили по изменению коэффициента преломления жидкой фазы при помощи рефрактометра Аббе ИРФ-22. По мере растворения твердого компонента увеличивается коэффициент преломления раствора, который после достижения равновесия больше не изменяется. Было установлено, что уже на следующий день коэффициент преломления постоянный. После достижения равновесия был сделан химический анализ жидкой фазы.

Контроль за составом твердых фаз производился с помощью поляризационного микроскопа.

Исследование жидкой фазы. Содержание борной кислоты определялось титрованием 0,1 н. раствором щелочи в присутствии маннита и нафтолфталеина [4]. Argentометрическим способом была определена концентрация хлор-ионов, которую пересчитывали на хлорид калия [5].

Величина рН жидкой фазы определялась в изотермической камере при 25° С рН-метром ДА-01 со стеклянными электродами. В качестве эталонов применялись стандартные растворы бифталата калия с известным значением рН.

Плотность растворов d и относительная вязкость ψ были определены в водяном термостате при 25±0,05° С. Для определения плотности применялись пикнометр емкостью 25 мл. Относительную вязкость определяли в вискозиметре ВПЖ-2; диаметр капилляра 0,73 мм. Относительная вязкость была вычислена по формуле [6]:

$$\psi = \frac{T_p d_p}{T_{H_2O} d_{H_2O}},$$

где T_p и T_{H_2O} — время истечения раствора и воды (средние из 6 измерений); d_p и d_{H_2O} — плотности раствора и воды. Экспериментальные данные представлены в таблице и на рис. 1 и 2.

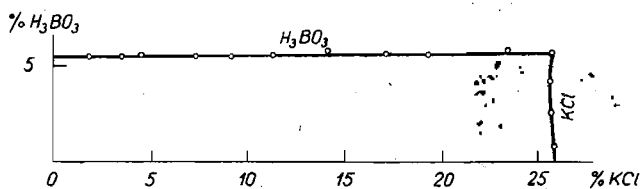


Рис. 1. Изотерма системы $\text{KCl}-\text{H}_3\text{BO}_3-\text{H}_2\text{O}$ при 25°C .

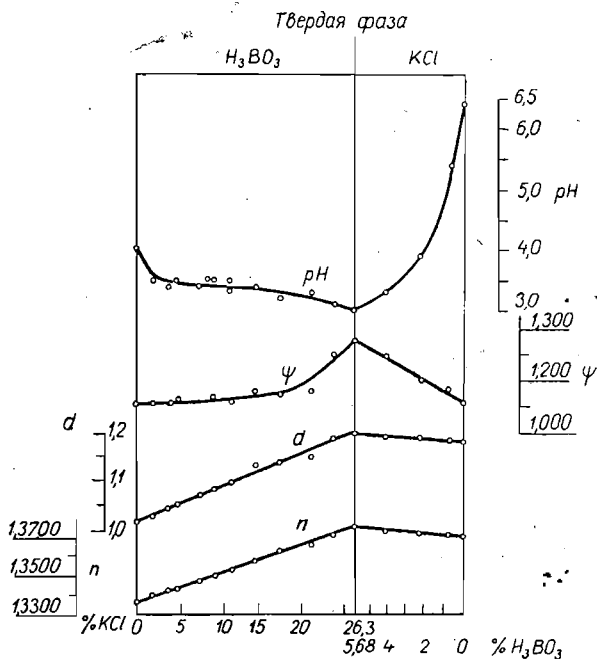


Рис. 2. Коэффициенты преломления n , плотности d , относительные вязкости ψ и значения pH для равновесных жидких фаз в системе $\text{KCl}-\text{H}_3\text{BO}_3-\text{H}_2\text{O}$ при 25°C .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из изотермы (рис. 1) видно, что хлорид калия только в незначительной мере влияет на растворимость борной кислоты, и поэтому линия насыщения борной кислоты при различных концентрациях хлорида калия является почти прямой линией, параллельной абсциссе. В свою очередь, борная кислота не влияет существенно на растворимость хлорида калия, и линия насыщения KCl представляется на диаграмме как почти вертикальная прямая линия.

Плотность d изменяется линейно, максимальная величина соответствует моновариантной точке и уменьшается равномерно в сторону насыщенных растворов чистых компонентов.

Характер зависимости относительной вязкости ψ от химического состава раствора примерно такой же, как от плотности. С увеличением содержания хлорида калия увеличивается вязкость насыщенных растворов борной кислоты. Относительная вязкость имеет свою максимальную величину в тройной точке. Для ветви, соответствующей насыщенным

Химический состав и физико-химические свойства жидких фаз системы
KCl—H₃BO₃—H₂O при 25°C

№ №	KCl, %	H ₃ BO ₃ , %	<i>n</i>	<i>d</i>	ψ	pH	Твердая фаза
1	0	5,49	1,3360	1,017	1,080	4,0	H ₃ BO ₃
2	1,87	5,50	1,3390	1,022	1,079	3,5	"
3	3,58	5,50	1,3415	1,042*	1,080	3,4	"
4	4,69	5,55	1,3429	1,047	—	3,5	"
5	7,52	5,54	1,3470	1,066	1,094	3,4	"
6	9,32	5,50	1,3495	1,081	1,096	3,5	"
7	11,5	5,57	1,3526	1,095*	1,080	3,3	"
8	14,3	5,62	1,3564	1,112	1,118	3,4	"
9	17,3	5,69	1,3602	1,135*	1,110	3,2	"
10	19,4	5,58	1,3638	1,151	1,117	3,3	"
11	23,8	5,70	1,3690	1,186	1,224	3,1	"
12	26,3	5,68	1,3731	1,201	1,271	3,0	H ₃ BO ₃ + KCl
13	25,8	4,21	1,3720	1,194	1,225	3,3	KCl
14	25,8	2,42	1,3710	1,187	1,155	3,9	"
15	26,0	0,76	1,3698	1,181	1,125	5,4	"
16	26,0	0	1,3694	1,178	1,084	6,2	"

* Плотности, полученные интерполяцией.

растворам хлорида калия, вязкость падает с уменьшением содержания борной кислоты в жидкой фазе.

Более сложна зависимость величины pH от химического состава жидкой фазы. Прибавление уже небольшого количества хлорида калия к насыщенному раствору борной кислоты заметно уменьшает значение pH. Дальнейшее увеличение концентрации хлорида калия в жидкой фазе влияет в меньшей степени на снижение величины pH, которое однако все время падает, достигая минимальной величины в моновариантной точке. После этой точки, уже в области ненасыщенных растворов борной кислоты, величина pH быстро возрастает и раствор приобретает, наконец, почти нейтральную реакцию.

Уменьшение значения pH при одновременном присутствии борной кислоты и хлорида калия, очевидно, связано с равновесием $2\text{KCl} + 10\text{H}_3\text{BO}_3 \rightleftharpoons \text{K}_2\text{B}_{10}\text{O}_{16} + 2\text{HCl} + 14\text{H}_2\text{O}$, которое, однако, передвинуто в левую сторону.

Коэффициенты преломления *n* указаны для всех изученных равновесных точек данной системы. Как можно было ожидать, *n* возрастает одновременно с увеличением концентраций растворенных веществ в жидкой фазе. Раствор, соответствующий тройной точке, имеет максимальную величину *n*. Если для определения коэффициента преломления пользуются рефрактометром Аббе ИРФ-22, то при отсчете трех знаков и интерполяции четвертого знака получается практически прямая линия.

В связи с удобством определения коэффициента преломления, рефрактометрический метод нашел широкое распространение в химии. Его применяют для определения состава двухкомпонентных систем. Основой для этого являются изотермы диаграмм состав — свойство.

Более сложно применение рефрактометрического метода для трехкомпонентных систем. В таком случае, как правило, необходимы два определения. Так, например, для анализа системы C₂H₅OH—CH₃OH—H₂O, кроме коэффициента преломления, определяют еще плотность. Исходя из этих измерений, находят на треугольной диаграмме концентрации всех трех компонентов [7].

Для определения химического состава насыщенных растворов трехкомпонентной системы $\text{KCl}-\text{H}_3\text{BO}_3-\text{H}_2\text{O}$ при 25°C , однако, достаточно одного только определения коэффициента преломления жидкой фазы. Согласно правилу фаз для трехкомпонентной системы, $C+\Phi=5$. При наличии трех фаз (твердая кристаллическая фаза, насыщенный раствор и пар) степень свободы равняется двум (температура и концентрация второго компонента). Но если температура постоянна, то система станет моновариантной и возможно непосредственное применение рефрактометрического метода. Чтобы определить химический состав насыщенных растворов системы $\text{KCl}-\text{H}_3\text{BO}_3-\text{H}_2\text{O}$ рефрактометрическим методом, сначала следует проверить постоянство температуры и, при необходимости, идентифицировать твердую фазу. В данном случае это не связано с затруднениями, так как в этой системе только две твердые фазы: хлорид калия и борная кислота, которые легко отличить с помощью поляризационного микроскопа. Кристаллы хлорида калия изотропны, а кристаллы борной кислоты анизотропны. Теперь можно определить коэффициент преломления жидкой фазы при помощи рефрактометра Аббе. В зависимости от состава твердой фазы выбирают на рис. 2 соответствующую ветвь для определения процентной концентрации ненасыщающего компонента. Процентное содержание насыщающего компонента (которое в данном случае почти постоянно!) определяется при помощи изотермы, изображенной на рис. 1.

Эта работа выполнена совместно с Всесоюзным научно-исследовательским институтом галургии. За ценные советы, способствовавшие выполнению работы, выражаем благодарность ст. научн. сотруду. ВНИИГ Е. М. Петровой.

ВЫВОДЫ

1. Изучена система $\text{KCl}-\text{H}_3\text{BO}_3-\text{H}_2\text{O}$ при 25°C . Определена зависимость плотности, относительной вязкости, значения pH и коэффициента преломления от химического состава равновесных растворов этой системы.

2. Указан рефрактометрический способ определения химического состава насыщенных растворов данной системы.

*Латвийский государственный
университет им. П. Стучки*

PHYSIKALISCH-CHEMISCHE UNTERSUCHUNG DES SYSTEMS $\text{KCl}-\text{H}_3\text{BO}_3-\text{H}_2\text{O}$ BEI 25°C

H. Gode

ZUSAMMENFASSUNG

Das System $\text{KCl}-\text{H}_3\text{BO}_3-\text{H}_2\text{O}$ hat bei 25°C zwei Bodenkörper: KCl und H_3BO_3 . In der flüssigen Phase findet eine gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeiten kaum statt. Im monovarianten Punkte hat die flüssige Phase die Zusammensetzung 5,85% H_3BO_3 und 26,3 % KCl .

Für die gesättigten Lösungen sind die Brechungskoeffizienten, Dichten und Viskositäten bestimmt worden, dieselben ändern sich stetig und weisen ein Maximum im monovarianten Punkte auf. Komplizierter ist die Abhängigkeit des pH-Wertes von der chemischen Zusammensetzung der flüssigen Phase. Schon ein geringer Zusatz von KCl zur gesättigten Borsäurelösung vermindert beträchtlich den pH-Wert. Weitere Vergrößerungen der KCl -Konzentration setzen auch weiterhin den pH-Wert hinab, aber in geringerem

Maße. Beim monovarianten Punkte erreicht der pH-Wert sein Minimum. Im weiteren Verlaufe, jetzt schon mit KCl als Bodenkörper, vergrößert sich wieder der pH-Wert in dem Maße, wie die Borsäurekonzentration abnimmt.

Mit Hilfe der angegebenen Brechungskoeffizienten kann bei 25°C die chemische Zusammensetzung der gesättigten flüssigen Phase leicht bestimmt werden.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Б. Здановский и др. Справочник по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. Том II. Л., Госхимиздат, 1954. Стр. 812.
2. P. Bogdan. — Ann. Sci. Univ. Jassy, 1903, 2, 47.
3. W. Herz. — Z. anorg. Chem., 1910, 66, 359.
4. А. Д. Кешан. Синтез боратов. Рига, Изд-во АН Латв. ССР, 1955.
5. Методы анализа рассолов и солей. (Под ред. Ю. В. Морачевского и Е. М. Петровой.) М.—Л., «Химия», 1964.
6. Л. Л. Эзрохи. — Труды ВНИИГ, 1953, 27, 114.
7. Б. В. Иоффе. Рефрактометрические методы химии. Л., Госхимиздат, 1960. Стр. 40.

Р. К. Буман, У. Я. Алкснис, Л. О. Фриш, Д. Б. Штейна

О СВЯЗИ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ГИДРООКИСЕЙ АЛЮМИНИЯ СО СПЕКТРАМИ ОТРАЖЕНИЯ НЕКОТОРЫХ СОРБИРОВАННЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

В литературе описан ряд примеров изменения цвета красителей в результате их сорбции на активных поверхностях, что особенно хорошо обнаруживается на спектрах отражения [1—3]. При этом, как правило, основные максимумы спектра отражения красителей в сорбированном состоянии оказываются в той или иной мере смещенными по сравнению со спектрами отражения красителей в твердой пленке. Общепринятого объяснения этого явления пока нет.

Изучая сорбцию азокрасителей группы суданов (*I*, *II*, *III*) на кристаллических гидроокисях алюминия, мы обратили внимание на заметные отличия цвета этих суданов в растворе и в сорбированном состоянии. Поэтому была предпринята попытка изучения видимой части спектров отражения этих красителей в сорбированном состоянии и в твердой пленке.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры отражения (и пропускания) были сняты на спектрофотометре СФ-2М, имеющем диапазон длин волн от 400 до 750 нм.

Для получения твердой пленки красителя на кювету наливался его концентрированный раствор в *n*-гексане. После испарения растворителя раствор вновь наносился на поверхность. Повторяя многократно эти операции, получали достаточно плотные и равномерные твердые пленки красителей, с которых и снимались спектры отражения, показанные на рис. 1—3.

Сорбция суданов производилась на препаратах кристаллических гидроокисей алюминия: бемите (*Be34*), байерите (*B185*) и гидраргиллите (*G64*). Методика их приготовления и идентификация описаны ранее [4]. Удельная поверхность, определенная по сорбции паров *n*-гексана у *Be34*, оказалась равной 40,3, у *B185* — 56,2 и у *G64* — 13,0 м²/г. Все эти сорбенты оказались неоднороднопористыми, причем наименьшим объемом микропор обладает *G64*, наибольшим — *B185*, а по объему переходных пор наибольший объем имеет *Be34* и наименьший — *G64*.

Чистые препараты гидроокисей алюминия для снятия спектров отражения наносились на кювету в виде густой водной кашицы, которую высушивали на воздухе, а затем в течение двух часов при 110°С — в сушильном шкафу. Полученные спектры отражения показаны на рис. 1.

Для снятия спектров отражения красителей в сорбированном состоянии соответствующая модификация кристаллической гидроокиси алюминия (0,7 г) насыпалась в 25 мл раствора красителя с концентрацией

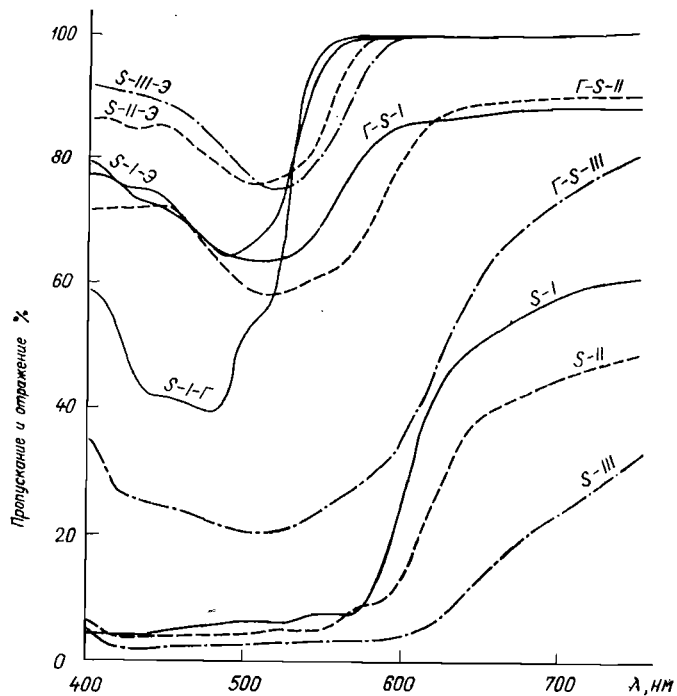


Рис. 1. Спектры отражения твердых пленок судана I (S-I), судана II (S-II) и судана III (S-III); в сорбированном состоянии на гидраргиллите (Г64) соответственно Г-S-I, Г-S-II и Г-S-III. Спектры поглощения этанольных растворов суданов соответственно S-I-Э, S-II-Э и S-III-Э. Спектр поглощения раствора судана I в н-гексане — S-I-Г.

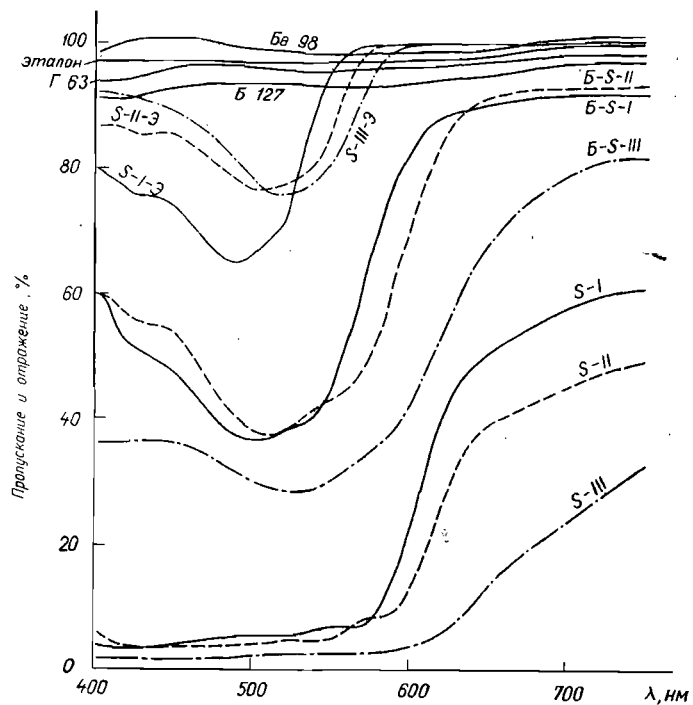


Рис. 2. Спектры отражения твердых пленок судана I (S-I), судана II (S-II), судана III (S-III); в сорбированном состоянии на байерите (Б185) соответственно Б-S-I, Б-S-II и Б-S-III. Спектры поглощения этанольных растворов суданов соответственно S-I-Э, S-II-Э и S-III-Э. Спектры отражения: чистого бемита (Б98), байерита (Б127), гидраргиллита (Г63) и этанола.

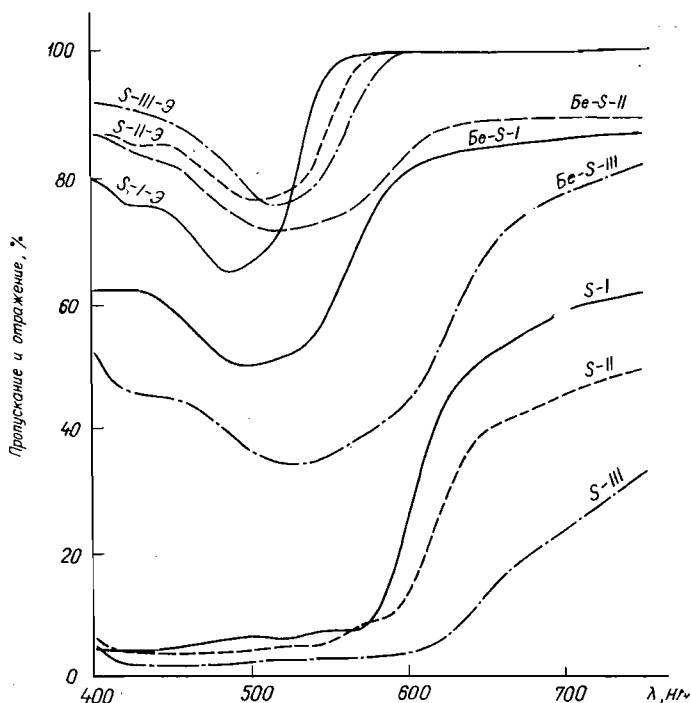


Рис. 3. Спектры отражения твердых пленок судана I (S-I), судана II (S-II) и судана III (S-III); в сорбированном состоянии на бемите (Бе34) соответственно Бе-S-I, Бе-S-II и Бе-S-III. Спектры поглощения этанольных растворов суданов соответственно S-I-Э, S-II-Э и S-III-Э.

0,1 мг на 1 мл *n*-гексана. Затем колбочка с этой смесью помещалась на два часа на механическую качалку. После этого сорбент с сорбированным красителем отфильтровывался, промывался водой, в виде водной кашицы наносился ровным слоем на кювету и два часа сушился при 110° С. Спектр снимался после остывания в эксикаторе над безводным хлористым кальцием. Полученные таким образом спектры отражения красителей в сорбированном состоянии показаны на рис. 1—3.

Для сравнения были сняты также спектры поглощения растворов суданов I, II, III в этаноле (толщина кюветы 5 мм). Эти спектры приводятся на рис. 1—3. Для судана I таким же образом был снят спектр поглощения его раствора в *n*-гексане (см. рис. 1).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из рис. 1—3, спектры отражения суданов I, II, III в сорбированном состоянии на препаратах кристаллических гидроокисей алюминия существенно отличаются от спектров отражения этих красителей в твердой пленке. Все три судана в сорбированном состоянии поглощают более узкую полосу, нежели в твердой пленке, причем появляются ясно выраженные максимумы поглощения света. Этим и объясняется некоторое смещение цвета этих красителей в сорбированном состоянии в сторону более коротких волн.

Спектры отражения данных красителей в сорбированном состоянии в отличие от спектров поглощения их растворов в этаноле или в *n*-гексане обнаруживают значительное расширение полосы поглощения главным образом за счет более длинноволновой части спектра.

Спектр отражения сорбированного судана I на гидраргиллите (Г64) по сравнению со спектром поглощения его раствора в *n*-гексане оказался еще более расширенным в длинноволновую сторону, нежели относительно спектра поглощения раствора в этаноле (см. рис. 1).

В отличие от спектров отражения твердых пленок этих красителей спектры отражения в сорбированном состоянии и спектры поглощения их растворов в этаноле имеют ясно выраженную полосу поглощения с максимумом в области коротковолновой части спектра. Максимум поглощения появляется также на спектре поглощения раствора судана I в *n*-гексане. Это сходство можно считать основанием для предположения, что в основе появления полос с максимумами поглощения лежит однотипный процесс взаимодействия молекул данных красителей с атомами поверхности кристаллических гидроокисей алюминия или атомами молекул растворителей. Так как поверхность гидроокисей алюминия можно считать покрытой гидроксильными группами, то общими атомами для этанола, гидроокисей алюминия и *n*-гексана являются атомы водорода. Поэтому, так же как в работе [5], можно полагать, что молекулы азосоединений, вернее их π -электронные облака бензольных колец и азогрупп, взаимодействуют с атомами водорода гидроксильной поверхности с образованием малостойких поверхностных π -комплексов.

На различных модификациях кристаллических гидроокисей алюминия (см. рис. 1—3) максимумы поглощения спектров отражения красителей в сорбированном состоянии обычно несколько смещены один относительно другого. Однако величины этих смещений граничат с возможными ошибками измерения.

ВЫВОДЫ

1. На трех модификациях кристаллических гидроокисей алюминия сняты спектры отражения азокрасителей (судан I, II, III) и сопоставлены со спектрами отражения этих же красителей в твердой пленке, а также со спектрами поглощения их растворов в этаноле.

2. На спектрах отражения суданов в сорбированном состоянии в отличие от спектров отражения их твердых пленок выявлена более узкая полоса поглощения и появление ясно выраженного максимума в коротковолновой части видимого спектра. По сравнению со спектрами поглощения этанольных растворов на спектрах отражения сорбированных суданов обнаруживается более широкая полоса поглощения за счет длинноволновой части спектра.

3. Высказано предположение об образовании поверхностных π -комплексов суданов за счет взаимодействия протонов гидроксильной поверхности данных сорбентов и π -электронного облака бензольных колец и азогрупп молекул суданов.

**ÜBER DEN ZUSAMMENHANG ZWISCHEN DEN SORPTIONSEIGENSCHAFTEN
KRISTALLISierter ALUMINIUMHYDROXIDE MIT REFLEXIONSSPEKTREN
VON EINIGEN SORBIERTEN FARBSTOFFEN**

R. Būmans, U. Alksnis, L. Frisch, D. Šteina

ZUSAMMENFASSUNG

1. Von Azofarbstoffen (Sudan I, II und III), adsorbiert auf drei verschiedenen Modifikationen von kristallisierten Aluminiumhydroxiden, wurden Reflexionsspektren aufgenommen, die mit Reflexionsspektren derselben Farbstoffe, sowie mit Absorptionsspektren von Lösungen der Farbstoffe in Äthanol verglichen wurden.

2. Die Reflexionsspektren der sorbierten Sudane haben, im Gegensatz zu den Reflexionsspektren der ursprünglichen Farbstoffe, eine schmalere Absorptionsbande und ein stark ausgeprägtes Maximum im kurzwelligen Teile des sichtbaren Spektrums. Im Vergleich zu den Absorptionsspektren der Äthanollösungen, haben die Spektren der sorbierten Sudane eine breitere Absorptionsbande im langwelligen Teile des Spektrums.

3. Es wird erwägt die Möglichkeit einer Bildung von Oberflächen- π -Komplexen des Sudans durch Einwirkung der Protonen der Hydroxylgruppen der erwähnten Sorbenten mit der π -Elektronenwolke der Benzolringe und der Azogruppe der Sudanmolekeln.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. M. Schwab, E. Schneck. — Z. phys. Chem. BRD, 1958, 18, Nr. 3—4, 206.
2. G. Kortüm, J. Vogel, W. Graup. — Angew. Chem., 1958, Nr. 21, 651.
3. З. В. Жидкова. — Оптика и спектроскопия, 1959, 7, № 3, 426.
4. Р. К. Буман, А. Р. Вейс. — Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1964, 57, 39.
5. Р. К. Буман, А. Р. Вейс, М. А. Олте. — Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1967, № 3.

Г. К. Года, П. Я. Кука

ФОРМА КРИСТАЛЛОВ СИНТЕТИЧЕСКИХ БОРАТОВ КАЛЬЦИЯ

Образование кристаллических боратов кальция в водном растворе — сложный процесс и, как правило, протекает в двух стадиях. Сначала выделяется некристаллический борат кальция, который при соответствующих химическом составе и величине рН жидкой фазы при комнатной температуре превращается в один из известных боратов кальция [1].

Природный боронатрокальцит (или улуксит) кристаллизуется в моноклинной сингонии [2, 3], по другим данным — в центральном классе триклинной сингонии [4]. В лаборатории боронатрокальцит образуется в слабощелочных растворах в присутствии ионов натрия при рН от 8,1 до 9,5. Кристаллизация происходит медленно, для этого требуется в среднем 3—5 сут [1]. Синтетический боронатрокальцит получается в виде отдельных мелких иголок, которые нередко образуют веерообразные агрегаты. Облик столбчатый (рис. 1). Форма кристаллов не зависит от условий синтеза.

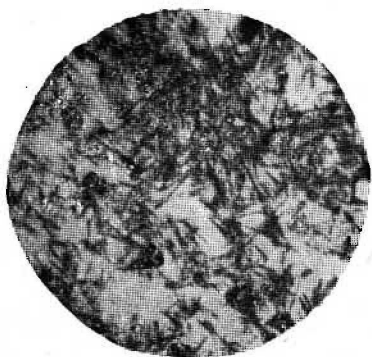


Рис. 1. Синтетический боронатрокальцит. (Увеличение — 80 \times .)

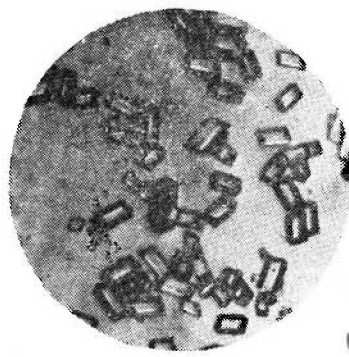


Рис. 2. Синтетический иньойт. (Увеличение — 80 \times .)

Иньойт кристаллизуется в природе в планаксиальном классе моноклинной сингонии [4]. Искусственно иньойт образуется в растворах, не содержащих одновалентных катионов, при рН от 8,1 до 9,3. Продолжительность кристаллизации — несколько суток [5]. Кристаллы синтетического иньойта имеют изометрический облик, призматический габитус (рис. 2). Условия синтеза не влияют на форму кристаллов.

Диборат кальция — гексагидрат ($\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) синтетический, кристаллизуется в планаксиальном классе моноклинной сингонии [6]. Этот борат образуется при воздействии избытка раствора бората натрия и раствора хлорида кальция в сильнощелочной среде [1, 7, 8]. Форма кристаллов этого бората сильно зависит от химического состава и величины рН жидкой фазы.

В сильнощелочном растворе, при рН выше 13, кристаллы имеют столбчатый облик, пинакоидальный габитус (рис. 3 и 6). Пинакоид (100) вытянут в виде длинного шестигранника. Другие простые формы — ромбические призмы (111), $(\bar{1}\bar{1}1)$ и (110) мало выражены. С уменьшением величины рН жидкой фазы происходит укорачивание оси «с», исчезает ромбическая призма (110) и кристалл приобретает таблитчатый облик (рис. 4 и 7). При дальнейшем уменьшении величины рН

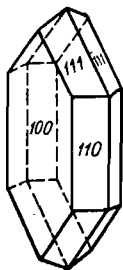


Рис. 3. Кристаллы дибората кальция [6].

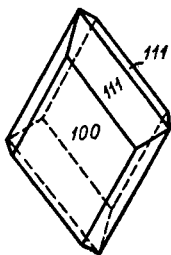


Рис. 4. Кристаллы дибората кальция [6].

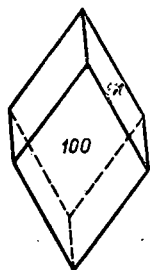


Рис. 5. Кристаллы дибората кальция [6].

жидкой фазы исчезает ромбическая призма (111) и кристалл приобретает изометрический облик (рис. 5 и 8). Под микроскопом пинакоид (100) имеет всегда горизонтальное положение. В отдельных случаях, при низком значении рН, были получены изометрические кристаллы дибората кальция с псевдопентагондодекаэдрическим габитусом (рис. 9).



Рис. 6. Кристаллы синтетического дибората кальция $\text{CaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. (Увеличение — 80×.)



Рис. 7. Кристаллы синтетического дибората кальция $\text{CaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. (Увеличение — 80×.)

Условия синтеза кристаллов дибората кальция различных форм и составы жидких фаз после образования кристаллов приведены в табл. 1.

Облик кристаллов октобората калия кальция также в значительной мере зависит от значения рН жидкой фазы. Этот борат образуется

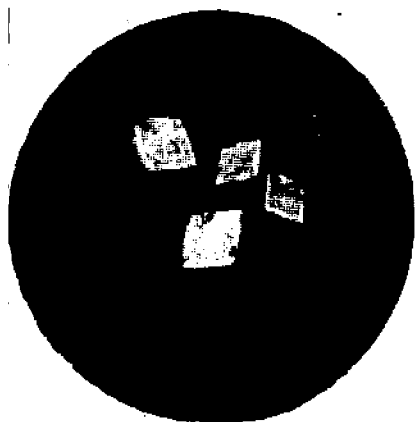


Рис. 8. Кристаллы синтетического дибората кальция $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. (Увеличение — 80×.)

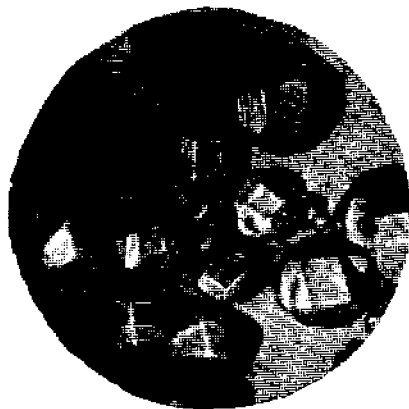


Рис. 9. Кристаллы синтетического дибората кальция $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. (Увеличение — 80×.)

Таблица 1

Условия образования кристаллов дибората кальция различного облика

Исходные вещества				Жидкая фаза				Рисунок
NaOH , г	H_3BO_3 , г	H_2O , мл	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, г	Na_2O , %	B_2O_3 , %	$\frac{\text{B}_2\text{O}_3}{\text{Na}_2\text{O}}$	pH	
1,6	1,4	100	2,2	0,6	0,4	0,6	13,0	6
8,0	9,9	100	4,4	4,2	3,7	0,8	13,1	7
8,0	11,2	100	4,4	4,0	4,5	1,0	12,2	8
3,8	6,0	100	2,2	1,4	1,7	1,0	11,1	9

Рис. 10. Кристаллы октобората аммония кальция [11].

при взаимодействии растворов бората калия и хлорида кальция [9], но при более низких значениях pH, чем диборат кальция. По литературным данным, октоборат калия кальция кристаллизуется в планаксиальном классе ромбической сингонии [10], форма кристаллов (рис. 10) такая же, как у октобората аммония кальция [11]. И в этом случае одновременно с понижением значения pH происходит укорачивание оси «с» (рис. 11 и 12). Под микроскопом кристаллы октобората калия кальция имеют две ориентации: пинакоид (100) шестигранной формы, направленный вверх, или пинакоид (010) горизонтальный, видны также ромбическая призма (011) и ребро между этими гранями. В табл. 2 приведены условия образования кристаллов октобората калия кальция различного облика.

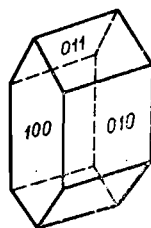


Таблица 2

Условия образования кристаллов октобората калия кальция различного облика

Исходные вещества				Жидкая фаза				Рисунок
KOH , г	H_3BO_3 , г	H_2O , мл	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, г	K_2O , %	B_2O_3 , %	$\frac{\text{B}_2\text{O}_3}{\text{K}_2\text{O}}$	pH	
16,0	24,8	200	2,2	4,0	4,7	1,6	10,4	11
11,2	24,8	200	2,2	2,7	4,8	2,4	9,2	12

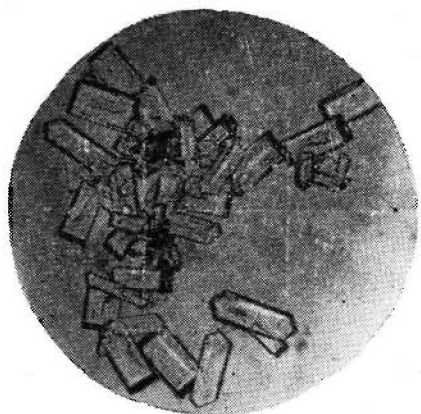


Рис. 11. Кристаллы синтетического октобората калия кальция $K_2O \cdot CaO \cdot 4B_2O_3 \cdot 12H_2O$. (Увеличение — $80\times$.)

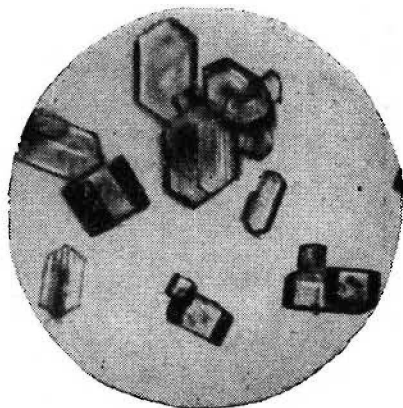
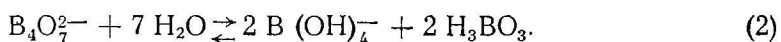
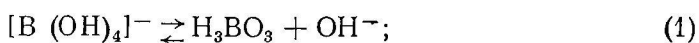


Рис. 12. Кристаллы синтетического октобората калия кальция $K_2O \cdot CaO \cdot 4B_2O_3 \cdot 12H_2O$. (Увеличение — $80\times$.)

Раствор дибората натрия имеет значение рН около 13,5, а раствор тетрабората калия — около 9 [12]. Следует предположить, что при этих значениях рН в растворах преобладают соответственно ионы $[B(OH)_4]^-$ и $B_4O_7^{2-}$. Однако как первый, так и второй ион подвержен разложению [13]:



Кристаллы удлиненной формы дибората калия образуются при максимальных значениях рН, когда ионы $[B(OH)_4]^-$ самые устойчивые. При понижении значения рН согласно уравнению (1) уменьшается концентрация ионов $[B(OH)_4]^-$, что, очевидно, тормозит рост кристалла в направлении оси «с».

Изометрические кристаллы октобората калия кальция образуются при взаимодействии растворов тетрабората калия и хлорида кальция. В таком случае в жидкой фазе преобладают тетраборат-ионы. Если повышается значение рН, то согласно уравнению (2) появляются в жидкой фазе ионы $[B(OH)_4]^-$, которые, очевидно, вызывают удлинение кристаллов.

ВЫВОДЫ

1. Форма кристаллов дибората калия и октобората калия кальция сильно зависит от величины рН среды, в которой кристаллы образовались.

2. При высоких величинах рН жидкой фазы образуются кристаллы столбчатого облика, при уменьшении величины рН — изометрического облика.

LA FORME DES CRISTAUX DES BORATES DE CALCIUM SYNTHÉTIQUES

H. Gode, P. Kūka

RESUME

La forme des cristaux de l'ulexite et de l'inoite synthétiques ne dépend pas du mode de synthèse. Les cristaux du premier ont la forme de minces aiguilles, l'inoite forme des cristaux isométriques.

Le monoborate de calcium hexahydraté ($\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et l'octoborate de potassium et calcium ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) sont des exemples de l'influence du milieu sur la forme des cristaux. En milieu très alcalin (pH 13,5) le monoborate forme des cristaux allongés. Si la valeur de pH est plus basse (pH 11), la forme des cristaux devient isométrique.

On observe le même phénomène dans le cas de la formation d'octoborate: lorsque la valeur de pH dépasse 10, la forme des cristaux est allongée, et elle devient isométrique si la valeur de pH baisse jusqu'à 9,2.

L'accroissement de l'alcalinité d'une solution contenant des ions de l'acide borique est lié avec une élévation de la concentration des ions $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$. Nous concluons que justement cet ion favorise l'allongement des cristaux de ces deux borates de calcium dans une seule direction.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. К. Гode. — В кн.: Высокотемпературные неорганические материалы. Киев, «Наукова Думка», 1965. Стр. 339.
2. А. Г. Бетехтин. Минералогия. М., Госиздат геол. лит-ры, 1950.
3. А. Н. Винчелл. Оптическая минералогия. М., ИЛ, 1949.
4. Дж. Д. Дэна. Система минералогии. Том II, полутом I. М., ИЛ, 1953.
5. Г. К. Гode. — Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1964, 57, 17.
6. А. Ф. Иевинь, Я. К. Озол. — ЖФХ, 1953, 27, № 10, 1511.
7. Г. К. Гode. — Изв. АН Латв. ССР, 1950, № 8, 95.
8. P. Rascal. Nouveau Traité de Chimie Minérale. T. 4. Paris, Masson et C Editeurs, 1958. P. 542.
9. Г. К. Гode. — Изв. АН Латв. ССР, 1952, № 1, 89.
10. Я. Я. Саука. — ЖСХ, 1960, 1, № 4, 453.
11. А. Ф. Иевинь, Я. К. Озол, С. Г. Вимба. — ЖОХ, 1956, 26, № 1, 19.
12. М. Г. Валяшко, Г. К. Гode. — ЖНХ, 1960, 5, № 6, 1316.
13. P. H. Kemp. The Chemistry of Borates, I. London, Borax Consolidated Ltd., 1956. Pp. 57—59.

Р. К. Буман, А. Р. Вейс, Ю. И. Индулен

ТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СМЕСЕЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ГИДРООКИСЕЙ АЛЮМИНИЯ

Обезвоживание и фазовые превращения кристаллических гидроксидов алюминия (бемита, байерита и гидраргиллита) происходят в одну или несколько ступеней при температурах, которые характерны для каждой модификации. Термограммы и эндотермические эффекты гидраргиллита и бемита подробно изучались в работах [1, 2]. В работе [3] была показана возможность обнаружения термографическим методом присутствия 5% бемита в смеси с гидраргиллитом или байеритом и, наоборот, — 5% гидраргиллита или байерита в смеси с бемитом.

Поскольку синтетические препараты кристаллических гидроксидов алюминия могут обнаруживать некоторые смещения отдельных эндотермических эффектов, а на некоторых препаратах могут проявляться не все эндотермические эффекты [2], то представлялось интересным получить термограммы смесей бемита и гидраргиллита или бемита и байерита, которые синтезируются другими методами, а также изучить термограммы смесей гидраргиллита с байеритом.

Этим вопросам и посвящается настоящая работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термограммы снимаются на смонтированном фоторегистрирующем термографе типа пирометра Курнакова. Принципиальная схема этого аппарата приведена на рис. 1. В качестве чувствительных

элементов были вмонтированы портативные зеркальные гальванометры ГЗП-47 с характеристиками: $C_1 = 8 \cdot 10^{-8} \text{ А/дел.}$; $r_r = 18,1 \text{ ом}$; $r_k = 131 \text{ ом}$ и $T_0 = 1,5 \text{ сек.}$ От обычных схем этот вариант отличался дополнительным шунтированием дифференциальной термопары по Бергу [4] для восстановления равноплечности комбинированной термопары. Стандартное вещество (окись алюминия) и исследуемый образец кристаллических

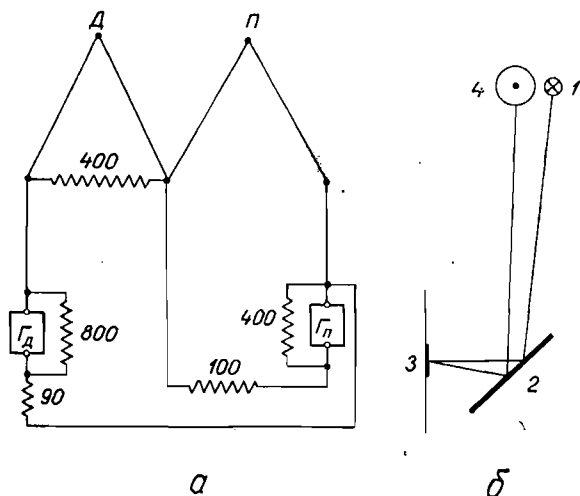


Рис. 1. Принципиальная схема термографа.

а — электрическая схема; П — простая термопара; Д — дифференциальная термопара; Гп — гальванометр простой термопары; Гд — гальванометр дифференциальной термопары; числа 90, 100, 400 и 800 — величины сопротивлений, ом; б — оптическая часть: 1 — осветитель; 2 — дополнительно вмонтированное зеркало; 3 — зеркальце на нити гальванометра; 4 — кассета с фотобумагой.

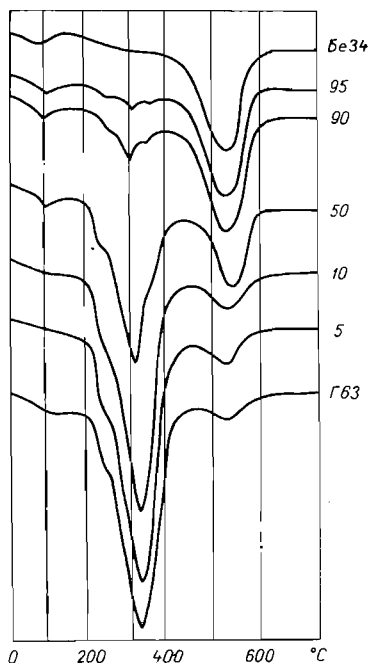


Рис. 2. Дифференциальные кривые нагревания искусственных смесей синтетических препаратов бемита (БеЗ4) и гидраргиллита (Г6З). Числа 5, 10, 50, 90 и 95 показывают процентное содержание БеЗ4 в смеси.

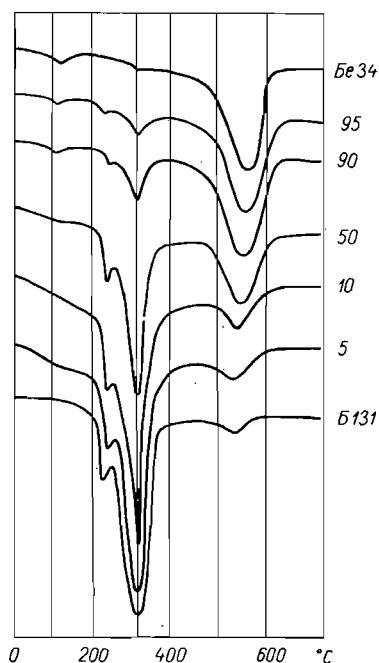
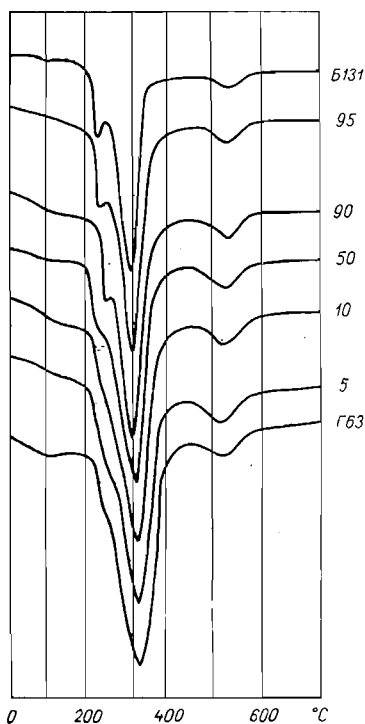


Рис. 3. Дифференциальные кривые нагревания искусственных смесей синтетических препаратов бемита (БеЗ4) и байерита (Б1З1). Числа 5, 10, 50, 90 и 95 показывают процентное содержание БеЗ4 в смеси.



гидроокисей алюминия или их смесей в количестве 0,5 г помещались в фарфоровые тигельки, которые вставлялись в отверстия нагревательного блока из нержавеющей стали. Этот блок нагревался в вертикальной цилиндрической печи. Скорость подъема температуры регулировалась с помощью автотрансформатора по специально разработанной программе и составляла в среднем 14 град/мин. Скорость продвижения фотобумаги над щелью фотокассеты — 2,2 мм/мин.

Для опытов использовались препараты: бемит (БеЗ4), байерит (Б1З1) и гидраргиллит (Г6З). Эти препараты были синтезированы по ранее описанным методикам [5].

Полученные термограммы соответствующих чистых препаратов и их смесей представлены на рис. 2—4.

Рис. 4. Дифференциальные кривые нагревания искусственных смесей синтетических препаратов байерита (Б1З1) и гидраргиллита (Г6З). Числа 5, 10, 50, 90, 95 означают процентное содержание Б1З1 в смеси.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из рис. 2 и 3, очень легко можно обнаружить даже небольшую ($\sim 5\%$) примесь гидраргиллита в бемите или байерита в бемите, тогда как примесь бемита в гидраргиллите и особенно бемита в байерите становится хорошо заметной на термограммах лишь при больших количествах примеси бемита. При этом нужно отметить, что общая картина термограммы смеси бемита с гидраргиллитом и бемита с байеритом из-за возможного сходства термограмм гидраргиллита и байерита [2, 6] может оказаться даже еще более сходной, нежели на рис. 2 и 3. Поэтому по термограмме нельзя уверенно сказать, имеем ли мы дело со смесью бемита и гидраргиллита или бемита и байерита. Для этого необходимо прибегнуть к другим методам идентификации, например, к рентгенографии. Некоторое указание на наличие примеси байерита в гидраргиллите (см. рис. 4) дает сдвиг эндоэффекта с 320°C в направлении более низких температур. Однако, если учесть уже упомянутую возможность сходства термограмм байерита и гидраргиллита, то необходимо признать, что термографический метод совершенно непригоден для определения примеси байерита в гидраргиллите или гидраргиллита в байерите.

Полученные нами термограммы смесей бемита и гидраргиллита (см. рис. 2) и смесей бемита с байеритом (см. рис. 3) имеют существенные отличия от термограмм таких же смесей в работе [3]. Это объясняется тем, что наши препараты бемита, байерита и гидраргиллита были получены по иной методике, и поэтому термограммы исходных чистых гидроокисей алюминия имели несколько иной вид.

На термограммах смесей бемит-гидраргиллит обнаружен новый эндотермический эффект около 350°C (см. рис. 2). Он очень хорошо проявляется на кривых смесей с 5, 10 и 50% гидраргиллита. Можно полагать, что его исчезновение при повышении содержания гидраргиллита в смеси связано с тем, что этот эндоэффект перекрывается эндоэффектом при 320°C , который при этом становится шире. Ранее этот эндоэффект нами был описан при изучении дегидратации гидраргиллита при температурах его эндоэффектов [7].

ВЫВОДЫ

1. Получены термограммы смесей бемит-байерит, бемит-гидраргиллит и байерит-гидраргиллит, смешанных в весовых отношениях 95 : 5; 90 : 10; 50 : 50; 10 : 90 и 5 : 95.
2. Термографическим методом четко обнаруживаются даже небольшие примеси ($\sim 5\%$) гидраргиллита или байерита в бемите. Но этот метод непригоден для обнаружения примеси байерита и бемита в гидраргиллите или бемите и гидраргиллита в байерите.
3. На термограммах смесей бемит-гидраргиллит с содержанием 5, 10 и 50% гидраргиллита выявлен новый эндотермический эффект при 350°C .

**THERMOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN AN GEMENGEN
VON KRISTALLISIERTEN ALUMINIUMHYDROXIDEN***R. Būmans, A. Veiss, J. Indulēns***ZUSAMMENFASSUNG**

1. Thermogramme wurden aufgenommen von Gemengen von Böhmit-Bayerit, Böhmit-Hydrargillit und Bayerit-Hydrargillit in Gewichtsverhältnissen von 95 : 5; 90 : 10; 50 : 50; 10 : 90 und 5 : 95.

2. Mittels der thermographischen Methode lassen sich geringe (~5%) Beimengungen von Hydrargillit und Bayerit im Böhmit bequem feststellen. Die Methode ist jedoch nicht anwendbar zur Ermittlung von Beimengungen von Bayerit und Böhmit im Hydrargillit oder von Böhmit und Hydrargillit im Bayerit.

3. Die Thermogramme der Gemenge von Böhmit-Hydrargillit weisen einen bisher unbekanntem endothermen Effekt bei 350°C auf.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. М. Феодотьев. — Труды института геологических наук АН СССР, вып. 120, петрографическая серия (№ 35), 1949, 86.

2. А. И. Цветков, Е. П. Вальяшихина, А. Д. Ласькова. — Труды института геологии, рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии АН СССР, 1960, вып. 42, 21.

3. Л. Лепинь, Э. Турауска. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, № 3, 305.

4. Л. Г. Берг. Введение в термографию. М., Изд-во АН СССР, 1961. Стр. 22.

5. Р. К. Буман, А. Р. Вейс, М. А. Олте. — Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1965, № 1, 35.

6. Р. К. Буман, А. Р. Вейс, М. А. Олте. — Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1967, № 3.

7. Р. К. Буман, А. А. Руплис, А. Р. Вейс. — Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1964, 57, 31.

Г. К. Года, Г. К. Крума

ОКТОБОРАТЫ РУБИДИЯ И ЦЕЗИЯ СО ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

К группе октоборатов относятся сложные бораты одно- и двухвалентных катионов с общей формулой $Me^I_2O \cdot Me^{II}O \cdot 4B_2O_3 \cdot 12H_2O$, где Me^I — K, NH_4 , Rb или Cs, а Me^{II} — Ca, Sr или Ba. Так как в формуле восемь атомов бора, бораты этой группы получили название «октобораты». Обычно в формуле 12 молекул кристаллизационной воды, но известны октобораты с $14H_2O$.

Первым был синтезирован октоборат кальция $K_2O \cdot CaO \cdot 4B_2O_3 \cdot 12H_2O$ [1]. После этого были синтезированы и другие аналогичные соединения, содержащие в качестве одновалентного иона аммоний, а в качестве двухвалентного — стронций или барий [2, 3]. Некоторые из этих боратов исследованы также рентгенографическим методом [4, 5]. Методом электропроводности и экстракции было установлено, что в растворе октобораты распадаются на отдельные ионы и борную кислоту, следовательно, они являются двойными солями [6].

В результате систематических исследований нами были синтезированы 4 новые соединения этого типа: октобораты Rb—Ca, Rb—Sr, Cs—Ca, Cs—Sr. Натрий не образует октоборатов. Известны лишь двойные бораты натрия типа боронатрокальцита. До сих пор также не обнаружены сложные бораты лития со щелочноземельными металлами.

Октобораты образуются в слабощелочных средах при воздействии растворов боратов с одновалентными катионами на растворы солей кальция, стронция или бария. Для обеспечения образования октоборатов необходим определенный избыток боратионов. Так, образование октобората K—Ca прекращается, если в жидкой фазе концентрация B_2O_3 менее 4% [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза октоборатов, содержащих рубидий и цезий, сначала приготавливают растворы тетраборатов этих металлов. Ввиду того, что для обеспечения кристаллизации необходим большой избыток боратионов, растворы тетраборатов должны содержать не менее 10% Rb_2O или 10% Cs_2O и соответствующую тетраборату концентрацию B_2O_3 . Для приготовления растворов тетраборатов рубидия или цезия прибавляют к растворам гидроокислов этих металлов вычисленное количество борной кислоты в сухом виде. После этого титрованием проверяют отношение $B_2O_3 : Me_2O$, которое должно быть в пределах от 1,9 до 2,1. При надобности корректируют состав раствора прибавлением борной кислоты или основания. Однако для получения растворов $RbOH$ и $CsOH$ обычно применяют соли этих металлов: сульфаты, хлориды, бромиды или йодиды. В первом случае получают гидроокислы осторожным прибавлением определенного количества гидроокиси

бария, обеспечивая полное осаждение сульфат-ионов, избегая всякого избытка $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Более удобно применение галогенидов. Сначала из нитрата серебра и гидроксида натрия синтезируют окись серебра, которую в отфильтрованном и хорошо вымытом виде прибавляют с небольшим избытком к галогенидам рубидия или цезия. К раствору тетрабората рубидия или цезия прибавляют растворы хлоридов кальция или стронция с таким расчетом, чтобы на 5 г-мол Rb_2O или Cs_2O было не более 1 г-мол хлорида щелочно-земельного металла.

Октобораты выделяются в кристаллическом виде часто сразу после сливания растворов. Если сначала образуются некристаллические осадки, то последние, как правило, в течение некоторых часов переходят в кристаллическое состояние.

Указанные октобораты так же, как и другие октобораты, можно синтезировать из некристаллических боратов кальция или стронция, если на них воздействовать растворами тетраборатов рубидия или цезия [7, 8].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Состав жидкой фазы зависит от конкретных условий синтеза — соотношения исходных веществ. Если применяют тетрабораты, то отношение $\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Me}_2\text{O}$ в результате кристаллизации не изменяется. Но если был применен раствор бората более кислый, чем тетраборат, то во время кристаллизации увеличивается (в противоположном случае — уменьшается) отношение $\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Me}_2\text{O}$ жидкой фазы. Концентрации Rb_2O , Cs_2O и B_2O_3 уменьшаются всегда, так как эти компоненты частично переходят в твердую фазу. Концентрации Rb_2O , Cs_2O уменьшаются кроме того за счет образования RbCl и CsCl , так как ионы хлора полностью остаются в жидкой фазе. Ионы Ca и Sr полностью переходят в твердую фазу, в жидкой фазе остаются только ничтожные количества этих металлов [7]. Величина pH жидкой фазы бывает в пределах от 9 до 10. В табл. 1 приводятся составы жидких фаз, которые были обнаружены при синтезе препаратов октоборатов.

Таблица 1

Составы жидких фаз при синтезе октоборатов

Октоборат	Rb_2O , %	Cs_2O , %	B_2O_3 , %	$\frac{\text{B}_2\text{O}_3}{\text{Me}_2\text{O}}$	pH
Rb—Ca	1,4—3,2	—	1,0—2,3	1,9—2,1	9—10
Rb—Sr	2,9—3,7	—	2,2—2,8	1,9—2,0	9—10
Cs—Ca	—	4,7—9,0	2,4—4,4	2,0—2,1	10
Cs—Sr	—	4,6—8,8	2,0—4,4	2,0—2,1	10

Анализ твердых фаз. Кристаллические твердые фазы отфильтровывались, промывались водой и спиртом и высушивались между листами фильтровальной бумаги. Определенные навески были титрованы децинормальными растворами соляной кислоты и гидроксида натрия в присутствии индикаторов метилоранжа и нафтофталеина и маннита.

На основании полученных данных сразу вычисляются отношения $\text{B}_2\text{O}_3 : (\text{Me}_2\text{O} + \text{MeO})$ и процентное содержание B_2O_3 . Основная часть, содержащая два иона, была вычислена исходя из следующих соображений. В хорошо исследованном октоборате калия кальция $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO}$

$\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ калий и кальций содержатся в эквивалентных соотношениях. По аналогии это соотношение было принято и для октоборатов пока не доказанного состава. Из этого вытекает, что при титровании одна половина соляной кислоты расходуется для нейтрализации рубидия или цезия, а вторая половина — для нейтрализации кальция или стронция. Потеря при прокаливании определяет содержание кристаллизационной воды. Если предложенная аналогия правильна, то сумма всех компонентов должна быть 100%, что и было обнаружено (в пределах допустимых ошибок). Для контроля кальций и стронций были определены в отдельной навеске перманганометрически после осаждения в виде оксалата [9].

Данные химического анализа некоторых препаратов синтезированных октоборатов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Данные химического анализа синтезированных препаратов октоборатов

Октоборат		Me_2O	MeO	B_2O_3	H_2O	Сумма	$\frac{\text{B}_2\text{O}_3}{\text{Me}_2\text{O} + \text{MeO}}$
Rb—Ca	синтез.	25,70	7,70	37,60	29,96	100,96	1,98
	синтез.	25,63	7,68	37,17	29,77	100,25	1,94
	синтез.	—	7,62	—	—	—	—
	теор. состав	25,34	7,60	37,75	29,31	100,00	2,00
Rb—Sr	синтез.	23,56	13,06	34,59	28,97	100,18	1,97
	синтез.	—	13,33	—	—	—	—
	теор. состав	23,81	13,20	35,47	27,52	100,00	2,00
Cs—Ca	синтез.	33,73	6,71	32,83	27,07	100,34	1,97
	синтез.	—	6,70	—	—	—	—
	теор. состав	33,85	6,74	33,45	25,96	100,00	2,00
Cs—Sr	синтез.	31,60	11,62	30,92	25,57	99,71	1,98
	синтез.	—	11,90	—	—	—	—
	теор. состав	32,02	11,77	31,65	24,56	100,00	2,00

Форма кристаллов. При быстрой кристаллизации выделяются синтезированные октобораты в виде мелких, но хорошо выраженных кристаллов. У всех этих октоборатов одинаковая призматическая форма, которая уже обнаружена у октобората калия кальция [1]. В зависимости от условий кристаллизации призмы могут быть длиннее или короче (рис. 1 и 2).

Плотности определены для всех синтезированных октоборатов в водяном термостате при $25 \pm 0,05^\circ \text{C}$. Для определения плотности применялись пикнометр емкостью 10 мл и о-ксилол (табл. 3).

Оптические свойства. Октобораты являются анизотропными веществами со средним двупреломлением. Для всех синтезированных октоборатов определены коэффициенты преломления по иммерсионному методу [10] (табл. 4).

Рентгенографическое исследование кристаллических октоборатов осуществлялось на универсальной рентгеновской установке для структурного анализа УРС-55-А по методу порошка. Для исследования использовалась камера типа РКД с расчетным диаметром 57,30 мм.

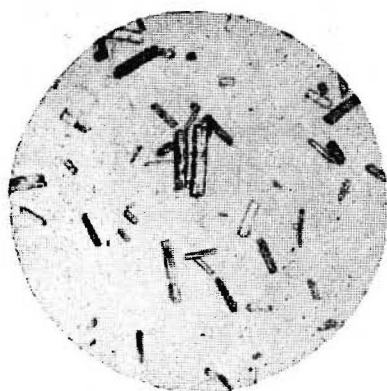


Рис. 1. Кристаллы $\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. (Увеличение — 80×.)

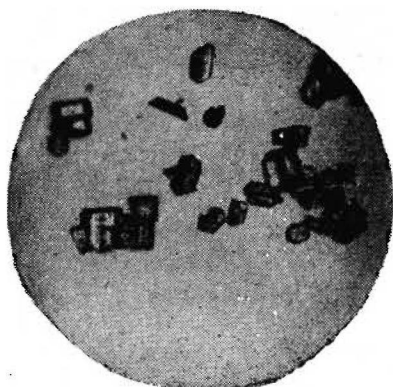


Рис. 2. Кристаллы $\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{SrO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. (Увеличение — 80×.)

Таблица 3

Плотности синтетических октоборатов при 25°C

Октоборат	$\rho/\text{см}^3$
Rb—Ca	2,01
Rb—Sr	2,11
Cs—Ca	2,21
Cs—Sr	2,28

Таблица 4

Коэффициенты преломления октоборатов

Октоборат	N_g	N_p
Rb—Ca	1,477	1,455
Rb—Sr	1,482	1,463
Cs—Ca	1,489	1,468
Cs—Sr	1,491	1,476

Анодом рентгеновской трубки была медь. Применялся фильтр из никеля (0,07 мм). Продолжительность облучения 5—9 ч; $V=40$ квт; $I=15$ ма. Интенсивности определены визуально по десятибалльной шкале. Введена поправка на толщину столбика. Данные межплоскостных расстояний представлены в табл. 5.

Таблица 5

Межплоскостные расстояния октоборатов

№	Rb—Ca		Rb—Sr		Cs—Ca		Cs—Sr	
	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
1	10	7,65	10	7,93	1	4,80	1	6,99
2	9	6,81	9	5,41	1	4,31	1	5,41
3	10	5,35	10	4,81	10	4,04	10	4,82
4	10	4,62	9	4,33	9	3,66	9	4,35
5	8	4,33	3	3,65	1	3,44	2	3,94
6	2	3,97	2	3,47	5	3,28	2	3,62
7	2	3,63	9	3,24	3	3,11	2	3,49
8	3	3,43	8	3,09	1	3,03	6	3,24
9	9	3,17	2	2,81	8	2,87	5	3,09
10	5	2,87	2	2,69	1	2,76	1	2,90
11	1	2,55	1	2,51	1	2,69	9	2,82
12	1	2,47	5	2,39	2	2,58	1	2,70
13	5	2,37	1	2,17	2	2,51	1	2,43
14	1	2,18	1	2,10	2	2,43	1	2,38
15	1	2,03	5	2,02	2	2,37	1	2,06
16	1	1,99	1	1,93	—	—	1	1,98
17	1	1,88	1	1,71	—	—	—	—

Термограммы. Для всех синтезированных октоборатов сняты термограммы. Для получения кривых нагревания использовалась дифференциальная термопара Pt—Pt/Rh. Температура повышалась на 14 град/мин. В качестве индифферентного эталона использовалась окись алюминия.

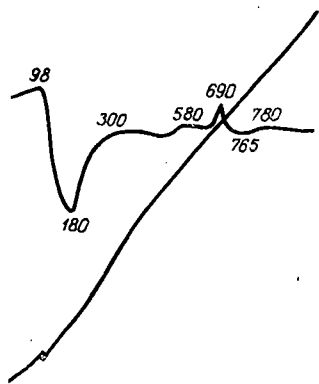


Рис. 3. Термограмма октобората Rb—Ca.

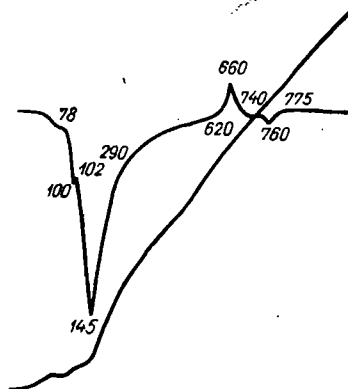


Рис. 4. Термограмма октобората Rb—Sr.

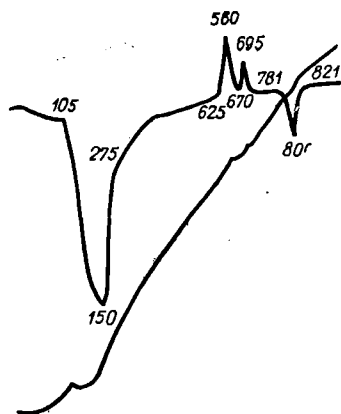


Рис. 5. Термограмма октобората Cs—Ca.

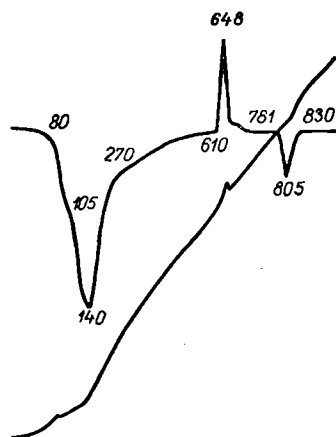


Рис. 6. Термограмма октобората Cs—Sr.

Все октобораты производят эндотермические и экзотермические эффекты. Эндотермические эффекты при низких температурах (до 180° С) связаны с обезвоживанием. Экзотермические эффекты от 560 до 690° С соответствуют боратовой перегруппировке. Только у октобората цезия кальция обнаружены два экзотермических эффекта. Эндотермические эффекты при температуре около 700—800° С связаны с плавлением (рис. 3—6; табл. 6).

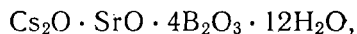
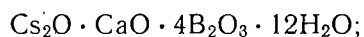
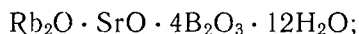
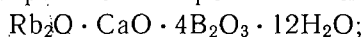
Таблица 6

Термическая характеристика синтезированных октоборатов

Октобораты	Эндотермические эффекты, °С			Экзотермические эффекты, °С	
	I	II	III	I	II
Rb—Ca	98—180	—	765	690	—
Rb—Sr	78—100	102—145	740—760	660	—
Cs—Ca	105—150	—	781—800	560	695
Cs—Sr	80—105	105—140	781—805	648	—

ВЫВОДЫ

1. Впервые синтезированы четыре сложных бората-октобората:



которые образуются при воздействии избытка растворов тетрабората рубидия или цезия на растворы хлоридов кальция или стронция.

2. Определены плотность и коэффициенты преломления, сняты термограммы и дебаграммы синтезированных октоборатов.

*Латвийский государственный
университет им. П. Стучки*

OKTOBORATE DES RUBIDIUMS UND CÄSIUMS MIT ERDALKALIMETALLEN

H. Gode, G. Krūma

ZUSAMMENFASSUNG

Vier neue Borate, die sich als Analoge des Oktoborates des Kalium Kalziums, $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, erwiesen haben, sind erstmalig synthetisiert worden. Die vier neuen Oktoborate (Rb—Ca, Rb—Sr, Cs—Ca und Cs—Sr), können nach der Methode der Synthese der übrigen Oktoborate hergestellt werden. Zur Synthese muß zuerst eine Lösung von RbOH bzw. CsOH hergestellt werden, was man am besten durch Einwirkung von Ag_2O auf Chloride, Bromide oder Jodide von Rb oder Cs erreicht. Die Lösungen der Hydroxide sollen etwa 10% Rb_2O bzw. Cs_2O enthalten. Zur Lauge fügt man dann soviel feste Borsäure hinzu, daß sich Tetraborat bildet. Zur Tetraboratlösung fügt man eine Lösung von CaCl_2 bzw. SrCl_2 . Um einen sicheren Ablauf des Bildungsprozesses zu gewährleisten, ist es wesentlich einen nicht geringen Überschuß an Borationen zu haben. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich Borat und Erdalkalisalz im Molverhältnis 5:1, zu nehmen. Ein Teil der Borationen bleibt in der flüssigen Phase und beschleunigt die Kristallbildung. Gelegentlich bilden sich Kristalle der entsprechenden Borate sofort nach dem Zusammengießen der Lösungen, anderenfalls bilden sich zuerst amorphe Niederschläge, die jedoch im Laufe von Stunden in den kristallisierten Zustand übergehen. Animpfung beschleunigt den Kristallisationsprozeß. Die Kristallbildung vollzieht sich in mäßig basischer Lösung, bei einem pH-Wert von 9 bis 10. Die Kristalle der synthetisierten Verbindungen haben pinakoidalen Habitus und gehören wahrscheinlich wie andere Oktoborate dem orthorhombischen Kristallsysteme an.

Die Dichte und die Brechungskoeffizienten der Kristalle nehmen zu beim Ersatz von Rubidium durch Cäsium oder von Calcium durch Strontium. Zur weiteren Charakterisierung wurden Debyeogramme und Thermogramme aufgenommen. Alle vier Borate haben endotherme Effekte bis 180°C (Entwässerung) und von 740 bis 805°C (Schmelztemperatur) und einen exothermen Effekt bei 560 bis 690°C (Boratums wandlung). Lediglich das Cs—Ca Oktoborat hat einen weiteren exothermen Effekt, der aber nicht gedeutet werden konnte.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. К. Года. — Изв. АН Латв. ССР, 1952, № 1, 89.
2. Г. К. Года, А. Д. Кешан. — В кн.: Химия боратов. Рига, Изд-во АН Латв. ССР, 1954. Стр. 29.
3. А. Д. Кешан, И. Стрейпа. — Изв. АН Латв. ССР, 1954, № 5, 105.
4. А. Ф. Иевиньш, Я. К. Озол, С. Г. Вимба. — ЖОХ, 1956, 26, 17.
5. Я. Я. Саука. — Журн. структ. хим., 1960, 1, № 4, 453.
6. Е. М. Шварц, А. Ф. Иевиньш. — ЖНХ, 1957, 2, 439.
7. Г. К. Года, П. Я. Кука. — Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1965, № 6, 656.
8. Г. К. Года. — В кн.: Высокотемпературные неорганические материалы. Киев, «Наукова Думка», 1965. Стр. 339.
9. Г. Шарло. Методы аналитической химии. М.—Л., «Химия», 1965.
10. В. Б. Татарский. Кристаллооптика и иммерсионный метод, М., «Недра», 1965.

Р. К. Буман, И. Я. Карлсоне, А. Р. Вейс, А. Я. Берзинь

СОРБЦИЯ ИЗ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ГИДРООКИСЯХ АЛЮМИНИЯ В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Для характеристики адсорбционных свойств твердых тел обычно снимают изотермы сорбции газов или паров. Это требует значительных затрат времени и применения сложных установок. В практике хроматографических работ иногда желательно быстро оценить адсорбционные свойства того или иного сорбента, и поэтому необходимо использовать более простые и быстрые методы определения удельной поверхности сорбента. Для этого может быть использован сравнительно быстрый динамический метод определения удельной поверхности адсорбентов по адсорбции из струи раствора [1, 2, 3]. Подобный метод положительно оценивается также в работе [4], где изучалась адсорбция метилового красного из раствора в бензоле на различных адсорбентах в хроматографической колонке.

Были поставлены опыты по применению этого метода для определения удельной поверхности препаратов кристаллических гидроокисей алюминия. В качестве сорбата кроме бензола были опробованы также некоторые азосоединения, разделение которых на тонких слоях кристаллических гидроокисей алюминия описано в другой работе [5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовались препараты кристаллических гидроокисей: бемит (*Без4*), байерит (*Б61*, *Б75*, *Б114* и *Б185*) и гидраргиллит (*Г183*). Методика их приготовления была описана ранее [6].

Адсорбция бензола изучалась из раствора в *n*-гептане, а адсорбция *n*-аминоазобензола, судана I и судана II изучалась из растворов в *n*-декане. Растворители и бензол тщательно очищались перегонкой и сохранялись над блaugелем. Азосоединения перекристаллизовывались из этилового спирта, идентифицировались по температурам плавления, качественным реакциям и спектрам поглощения в видимой части спектра.

Хроматографическая колонка имела внутренний диаметр 6 мм и термостатировалась при 20°С с помощью водяного термостата. Толщина слоя сорбента с диаметром зерен сорбента ~ 0,1 мм для раствора бензола ~ 7 см, для растворов азосоединений ~ 2 см. Раствор подавался в колонку сверху со скоростью 0,03 мл/мин.

Концентрация раствора бензола на выходе из колонки определялась на рефрактометре ИРФ-22 по заранее составленной калибровочной кривой [7]. Концентрация растворов азосоединений в *n*-декане на выходе из колонки определялась на фотоколориметре ФЭК-М по экспериментальным калибровочным кривым для кюветы толщиной 1 мм при светофильтре с максимумом светопропускания 400—440 нм. Объем фильтрата, собранного на выходе из колонки в пробирки с ценой

деления 0,01 мл, измерялся в водяном термостате (20° С) с учетом градуировочных поправок.

Результаты опытов оформлялись графически в виде так называемых выходных кривых, причем на оси абсцисс откладывали объем раствора, прошедшего через колонку, а на оси ординат — концентрацию выходящего раствора.

На графиках измерялись площадки, ограниченные выходными кривыми и осями координат. По этим площадкам вычислялись величины адсорбции (a , $\mu\text{M}/\text{г}$) и удельной поверхности сорбента (S , $\text{м}^2/\text{г}$) по формуле

$$S = 6,02 \cdot 10^{-3} \cdot \omega_m \cdot a,$$

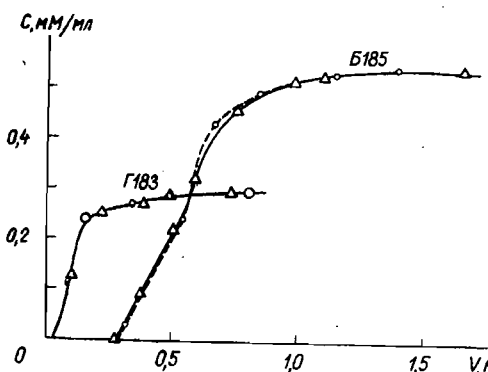


Рис. 1. Кривые выхода бензола в *n*-гептане из колонок с Г183 и Б185:

C — концентрация; V — объем выходящего из колонки раствора; (точки \circ и Δ получены в двух отдельных опытах).

где ω_m — величина эффективной посадочной площадки молекулы сорбата (Å^2), вычисленная из этой же формулы по данным адсорбции этого же адсорбата на препарате, удельная поверхность которого найдена по адсорбции паров гексана методом БЭТ [5].

Для определения удельной поверхности сорбента по динамическому методу требуется (в зависимости от величины определяемой поверхности) от 2 до 10 ч.

Результаты представлены на рис. 1—4 и табл. 1 и 2.

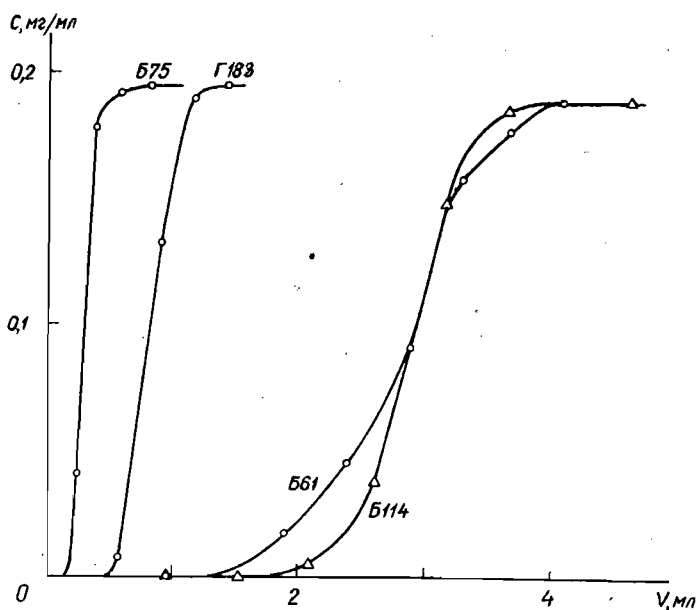


Рис. 2. Кривые выхода раствора *n*-аминоазобензола в *n*-декане из колонок с Б75, Г183, Б61 и Б114:

C — концентрация; V — объем выходящего из колонки раствора.

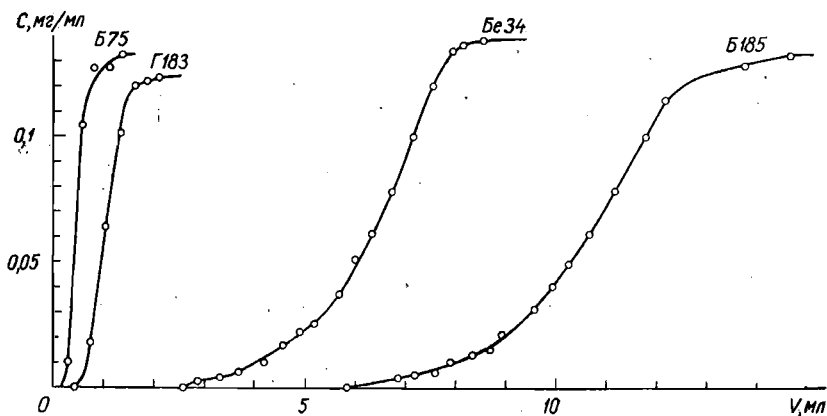


Рис. 3. Кривые выхода раствора судана I в *n*-декане из колонок с Б75, Г183, Бе34 и Б185:
 C — концентрация; V — объем выходящего из колонки раствора.

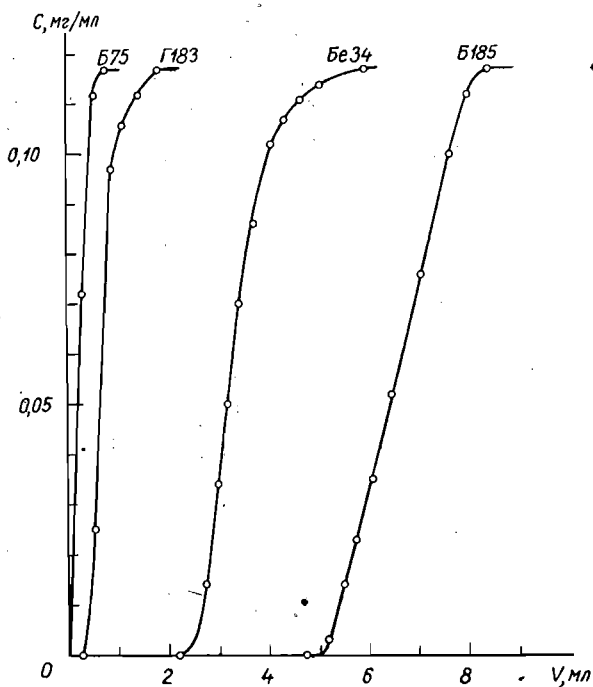


Рис. 4. Кривые выхода раствора судана II в *n*-декане из колонок с Б75, Г183, Бе34 и Б185:
 C — концентрация; V — объем выходящего из колонки раствора.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Если величину посадочной площадки молекулы бензола принять равной 40 \AA^2 [8], то удельные поверхности (S_1) Г183 и Б185, вычисленные по его адсорбции из растворов в *n*-гептане (табл. 1), на 12—40% больше вычисленной по адсорбции гексана (S). Если же за основу принять величину посадочной площадки молекулы бензола в динами-

Таблица 1

Результаты вычислений по кривым выхода раствора бензола в *n*-гептане

Сор- бе нт	Удельная поверхность (<i>S</i>) по адсорбции паров гекса- на, м ² /г	Вес сорбента в колонке, г	Количество адсорбиро- ванного бензола <i>a</i> , μМ/г	$S_1 =$ 0,241 · <i>a</i> , м ² /г*	$\frac{S_1 - S}{S} \cdot 100$, %	$S_2 =$ 0,172 · <i>a</i> , м ² /г**	$\frac{S_2 - S}{S} \cdot 100$, %
<i>Г183</i>	4,9	1,5164	28,6	6,9	+40	(4,9)	—
<i>В185</i>	56,2	1,0440	287	69,2	+22,8	49,4	—12,1
		1,1448	262	63,1	+12,1	45	—20,0

* Величина посадочной площадки молекулы бензола принята равной 40Å² [8].

** Величина посадочной площадки молекулы бензола вычислена по величине его адсорбции на *Г183* по формуле $\omega_m = \frac{S_{гекс}}{6,02 \cdot 10^{-3} \cdot a}$.

Таблица 2

Результаты вычислений по кривым выхода растворов некоторых азосоединений в *n*-декане

Раствор	Сор- бент	Удельная поверхность по адсорб- ции паров гексана, м ² /г	Вес сорбента в колонке, г	Количество адсорбиро- ванного азосоеди- нения <i>a</i> , μМ/г	Эффективная посадочная площадка молекулы азосоеди- нения, Å**	Эффективная удельная по- верхность (м ² /г) при ω_m <i>n</i> -ами- ноазобензола 319, судана <i>Г-354</i> и судана <i>II-635</i> Å*** м ² /г***
<i>n</i> -Аминоазобензол в <i>n</i> -декане (0,189—0,195 мг/мл)	<i>Г183</i>	4,9	0,3003	2,55	319	—
	<i>В61</i>	—	0,3006	8,56	—	16,4
	<i>В75</i>	—	0,3002	0,86	—	1,65
	<i>В114</i>	—	0,3013	9,24	—	17,7
Судан I в <i>n</i> - декане (0,124—0,138 мг/мл)	<i>В75</i>	—	0,5131	0,524	523**	1,11
	<i>Г183</i>	4,9	0,2436	2,30	354	(4,9)
	<i>Вє34</i>	40,3	0,3341	10,70	625	22,8
	<i>В185</i>	56,2	0,3893	14,60	640	31,1
Судан II в <i>n</i> -декане (0,117 мг/мл)	<i>В75</i>	—	0,3453	0,24	1104**	0,92
	<i>Г183</i>	4,9	0,2465	1,28	635	(4,9)
	<i>Вє34</i>	40,3	0,2202	6,23	1075	23,8
	<i>В185</i>	56,2	0,2845	9,70	960	37,2

* Эффективная посадочная площадка молекулы азосоединения вычислась по формуле $\omega_m = \frac{S_{гекс}}{6,02 \cdot 10^{-3} \cdot a}$.

** Удельная поверхность *В75* принята равной 1,65 м²/г (по адсорбции *n*-аминоазобензола).

*** Посадочные площадки азосоединений вычислены по их адсорбции на *Г183*.

ческих условиях на мелкопористом *Г183* равной 28,5 → Å², то величина удельной поверхности *В185* в двух отдельных опытах на 12—20% меньше, чем вычисленная по адсорбции паров гексана. Хотя для ориентировочной оценки сорбентов последними данными можно удовлетвориться, необходимо отметить, что вследствие значительной летучести бензола и гептана при повторении опытов получается довольно большой разброс точек (см. рис. 1). Это может дать особенно большие ошибки при измерении малых удельных поверхностей. Поэтому вместо

летучего раствора бензола были испытаны практически нелетучие растворы некоторых азосоединений в *n*-декане.

Очень большая величина посадочных площадок молекул азосоединений (табл. 2) может быть объяснена тем, что из-за малой концентрации растворов адсорбционный монослой получается далеко не насыщенным, а также тем, что часть мелких пор недоступна для сравнительно крупных молекул азосоединений.

При небольшом различии молекулярных весов судана I и судана II (соответственно 246,3 и 276,3) посадочные площадки их молекул различаются в большой степени, что обусловлено особенностями строения их молекул [9]. Благодаря метильным ответвлениям молекула судана II занимает большую площадь на поверхности сорбента и не проникает в более крупные поры, нежели судан I.

Эффективные удельные поверхности (табл. 2) по судану I и судану II не пропорциональны величинам посадочных площадок их молекул, вычисленным исходя из удельной поверхности, найденной по сорбции паров гексана. Это свидетельствует о том, что данные сорбенты относятся к типу неоднороднопористых [10], причем у различных препаратов может быть различная доля узких пор, которые недоступны для молекул того или иного азосоединения.

Эффективные удельные поверхности, вычисленные по адсорбции азосоединений в динамических условиях, вследствие рассмотренных причин не могут совпадать с величинами, которые получены по адсорбции азота или паров гексана. Но эти величины достаточно хорошо характеризуют адсорбционные свойства того или иного сорбента в условиях тонкослойной хроматографии, если разделению подвергаются соединения, молекулы которых по своим размерам близки к молекулам рассмотренных азосоединений. Если же на тонких слоях предполагается разделять вещества, молекулы которых по своим размерам намного отличаются от молекул данных азосоединений, то вместо них следует в качестве сорбата подобрать по размерам и структуре молекул более подходящее вещество. Варьируя размеры молекул адсорбата, можно получить приближенное представление о тонкой структуре пор данного сорбента, т. е. реализовать предложенный М. М. Дубининым метод «молекулярных шупсов» [11].

Полученные данные хорошо согласуются с результатами определения хроматографической активности кристаллических гидроокисей алюминия методом тонкослойной хроматографии [5].

ВЫВОДЫ

1. На различных препаратах кристаллических гидроокисей алюминия в динамических условиях изучена сорбция бензола из раствора в *n*-гептане и сорбция трех азосоединений: *n*-аминоазобензола, судана I и судана II из раствора в *n*-декане.

2. В связи с меньшей летучестью растворы азосоединений более удобны для определения эффективных удельных поверхностей сорбентов.

3. Эффективные удельные поверхности, вычисленные по динамическому методу на основе величин сорбции азосоединений, всегда оказываются значительно меньшими, нежели найденные по методу БЭТ.

4. Найденные эффективные удельные поверхности кристаллических гидроокисей алюминия могут достаточно хорошо характеризовать сорбционные свойства этих сорбентов при применении их в тонкослойной хроматографии.

DIE SORPTION AUS NICHTWÄSSRIGEN LÖSUNGEN AUF KRISTALLISIERTEN ALUMINIUMHYDROXIDEN UNTER DYNAMISCHEN BEDINGUNGEN

R. Būmans, I. Karlsons, A. Veiss, A. Bērziņš

ZUSAMMENFASSUNG

1. Die Sorption des Benzols aus einer Lösung von *n*-Heptan und die Sorption von drei Azoverbindungen (*p*-Aminoazobenzol, Sudan I und Sudan II), gelöst in *n*-Dekan wurde an verschiedenen kristallisierten Präparaten von Aluminiumhydroxiden unter dynamischen Bedingungen untersucht.

2. Wegen der geringeren Flüchtigkeit des Lösungsmittels, sind die Lösungen der Azoverbindungen geeigneter zur Bestimmung der effektiven spezifischen Oberfläche der Sorbenten.

3. Die effektiven spezifischen Oberflächen, bestimmt nach der dynamischen Methode auf Grund der Sorption von Azoverbindungen, erweisen sich immer bedeutend geringer im Vergleiche zu den Oberflächen, die nach der Methode BET ermittelt worden sind.

4. Bei Anwendung der Dünnschicht-Chromatographie können die ermittelten effektiven spezifischen Oberflächen in genügendem Maße die Sorptionseigenschaften der kristallisierten Aluminiumhydroxide charakterisieren.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Т. Быков, О. Е. Преснякова. — ДАН СССР, 1957, 112, № 4, 677.
2. В. Т. Быков, О. Е. Преснякова. — В кн.: Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. М., Изд-во АН СССР, 1958. Стр. 224.
3. В. Т. Быков, О. Е. Преснякова. — Кинетика и катализ, 1962, 3, № 5, 784.
4. H. Venesi. — *Analyt. Chem.*, 1960, 32, Nr. 11, 1411. (по РЖХ, 1961, 7Б657).
5. Р. К. Буман, А. Р. Вейс, М. А. Олте. — Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1967, № 3.
6. Р. К. Буман, А. Р. Вейс, М. А. Олте. — Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1965, № 1, 35.
7. Б. В. Иоффе. Рефрактометрические методы химии. Л., Госхимиздат, 1960. Стр. 115.
8. А. В. Киселев. — Успехи химии, 1956, 25, 6, 705.
9. Р. К. Буман, А. Р. Вейс, М. А. Олте. — Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1967, № 3.
10. А. В. Киселев. — В кн.: Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. М., Изд-во АН СССР, 1953. Стр. 86.
11. М. М. Дубинин. — В кн.: Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. М., Изд-во АН СССР, 1953. Стр. 72.

Р. К. Буман, М. А. Олте, А. Р. Вейс, Х. Б. Узийс

О РАЗДЕЛЕНИИ ПРОСТЕЙШИХ НИТРОАНИЛИНОВ И НИТРОФЕНОЛОВ НА ТОНКИХ СЛОЯХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ГИДРООКИСЕЙ АЛЮМИНИЯ

В литературе очень мало данных о сорбции различных классов соединений на кристаллических гидроокисях алюминия. Поэтому во многих случаях затруднительно составить правильное представление о возможном механизме сорбционного взаимодействия на поверхности этих сорбентов.

Результаты изучения сорбции нитроанилинов на силикагеле и окиси алюминия дали некоторые представления о механизме их сорбции [1]. Чтобы иметь экспериментальные данные, которые позволили бы в известной мере судить о механизме сорбции на кристаллических гидроокисях алюминия, были поставлены опыты по разделению простейших нитроанилинов и близких к ним по строению простейших нитрофенолов на тонких слоях этих сорбентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Разделение нитроанилинов и нитрофенолов производилось на тонких слоях, которые приготавливались из различных препаратов кристаллических гидроокисей алюминия: бемита (*Be34* и *Be98*), байерита (*B75* и *B131*) и гидраргиллита (*G63* и *G64*) [2]. Нитроанилины наносились на линию старта пластинок в виде растворов, содержащих 30 мг соответствующего нитроанилина в 1 мл метанола. Для проявления хроматограмм использовались четыреххлористый углерод, бензол, хлороформ и бензол—этанол (98 : 2).

Нитрофенолы наносились на линию старта в виде метанольных растворов с концентрацией 10 мг нитрофенола на 1 мл метанола. Для проявления хроматограмм использовались две системы растворителей: бензол—этанол (98 : 2) и бензол—этанол (3 : 1).

Методика проведения разделения была такой же, как в работе [3].

Найденные величины hR_f нитроанилинов и нитрофенолов представлены в табл. 1 и 2. В табл. 1 также приведены величины дипольных моментов нитроанилинов [4], а в табл. 2 — величины удельных поверхностностей данных сорбентов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из табл. 1 видно, что значение величины hR_f больше у того нитроанилина, у которого меньше дипольный момент. Поэтому величины hR_f возрастают в ряду.

n-нитроанилин — *m*-нитроанилин — *o*-нитроанилин.

Таблица 1

Величины hR_f нитроанилинов на тонких слоях кристаллических гидроокисей алюминия

Нитроанилины	Дипольный момент, D	Системы растворителей	hR			
			B75	Be98	G63	B131
o-Нитроанилин	4,38	четырёххлористый углерод	82	2	40	20
		бензол	98	81	73	77
		хлороформ	98	90	84	77
		бензол—этанол (98 : 2)	98	99	89	95
m-Нитроанилин	4,91	четырёххлористый углерод	69	0	20	9
		бензол	98	75	68	69
		хлороформ	98	90	83	69
		бензол—этанол (98 : 2)	98	99	89	92
p-Нитроанилин	6,33	четырёххлористый углерод	42	0	8	2
		бензол	98	63	55	50
		хлороформ	98	90	82	50
		бензол—этанол (98 : 2)	98	99	86	92

Таблица 2

Величины hR_f нитрофенолов на тонких слоях кристаллических гидроокисей алюминия

Сорбенты	Удельная поверхность, м ² /г	В системе бензол—этанол (98 : 2)				В системе бензол—этанол (3 : 1)			
		o-нитрофенол	m-нитрофенол	p-нитрофенол	2,4-динитрофенол	o-нитрофенол	m-нитрофенол	p-нитрофенол	2,4-динитрофенол
Be34	40,3	2,2	0	0	0	37	53	33	0
Be98	3,1	13	4	2	0	100	100	100	100
B75	1,6*	37	12	7	0	100	100	89	37
B131	25,6	23	7	3	0	69	89	59	4
G63	11,3	3	2	0	0	27	100	47	16
G64	13,0	8	5	3	0	32	80	50	20

* Удельная поверхность B75 оценена по адсорбции *p*-аминоазобензола из раствора в декане в динамических условиях [5].

На этом основании можно считать, что взаимодействие молекул нитроанилинов с поверхностью данных сорбентов сводится к взаимодействию диполей сорбата с диполями гидроксильных групп поверхностей сорбента. При этом возможно образование водородных связей сорбат—сорбент. Очень большие значения величин hR_f *o*-нитроанилина, кроме всего прочего, обусловлены наличием внутримолекулярных водородных связей между водородом аминогруппы и кислородом нитрогруппы. При соответствующем подборе проявителя (см. табл. 1) возможно практически полное разделение нитроанилинов. Система бензол—этанол (98 : 2) оказалась слишком полярной, и поэтому значения hR_f всех нитроанилинов слишком велики.

Сорбционная активность кристаллических гидроокисей относительно нитроанилинов (см. табл. 1) возрастает по мере увеличения удельной поверхности в последовательности: B75—Be98—G63—B131. Но из этого ряда есть одно исключение (если не считать тех случаев, когда ΔhR_f

не превышает 5): в четыреххлористом углероде *Be98* сорбирует сильнее, нежели все остальные препараты КГА. Причина этого не совсем ясна. Возможно, у *Be98* имеется много таких пор, где наиболее высок адсорбционный потенциал относительно нитроанилинов. В других системах растворителей эти поры заполняются в основном молекулами проявителей, так как они также хорошо сорбируются.

Величины hR_f нитрофенолов (см. табл. 2) не всегда больше на том препарате, у которого меньшая удельная поверхность. Это, видимо, связано с тонкими различиями в их пористости. Так, у *G64*, должно быть, большая часть удельной поверхности приходится на недоступные для нитрофенолов поры, нежели у *G63*. Поэтому hR_f на *G64* выше, чем на *G63*, хотя удельная поверхность у *G64* даже несколько больше, чем у *G63*.

Однако не всегда сохраняется последовательность hR_f нитрофенолов после разделения в системах растворителей с различным составом. Так, в системе бензол—этанол (98 : 2) hR_f нитрофенолов уменьшается в последовательности: *o*-нитрофенол — *m*-нитрофенол — *p*-нитрофенол — 2,4-динитрофенол.

Для моонитрофенолов это хорошо согласуется с величинами их дипольных моментов: *o*-нитрофенол — 3,16; *m*-нитрофенол — 3,9; *p*-нитрофенол — 5,07 *D* [4]. Дипольный момент 2,4-динитрофенола меньше — 3,02 *D* [4], но он является результирующей величиной трех диполей его молекулы; однако каждый из этих трех диполей молекулы 2,4-динитрофенола участвует в сорбционном взаимодействии с поверхностью кристаллических гидроксидов алюминия, в результате чего сильно уменьшается hR_f . В соответствии с этим можно считать, что на данных сорбентах в малополярной системе растворителей величины hR_f нитрофенолов определяются полярностью их молекул.

При повышении концентрации более полярного компонента проявляющей системы растворителей значительно возрастает его сорбция. Сорбция *o*-нитрофенола и *m*-нитрофенола оказывается сильно затрудненной. Поэтому в более полярной системе растворителей бензол—этанол (3 : 1) *o*-нитрофенол и *m*-нитрофенол меняются местами, т. е. hR_f последнего больше, чем первого. С другой стороны, при большой концентрации полярных молекул этанола увеличивается растворимость нитрофенолов, причем у *m*-нитрофенола, как более полярного, растворимость увеличивается в большей мере, нежели у *o*-нитрофенола, который менее полярен и имеет внутримолекулярную водородную связь.

Еще более сложная картина наблюдается у *p*-нитрофенола в системе бензол—этанол (3 : 1). На бемите и байерите он отстает при разделении от *o*-нитрофенола и *m*-нитрофенола. Однако на *G63* и *G64* он идет между *o*-нитрофенолом и *m*-нитрофенолом. Это свидетельствует о том, что на препаратах гидраргиллита *p*-нитрофенол в данном случае сорбируется относительно слабее, а вследствие большей полярности сильнее увлекается спиртовым раствором, нежели *o*-нитрофенол. Относительное усиление сорбции *o*-нитрофенола обусловлено его меньшей растворимостью в данном проявителе, а также большей возможностью проникать в более мелкие поры, чем *p*-нитрофенол. Возможно также, что здесь в известной мере проявляет себя сама природа поверхности гидраргиллита. Методом инфракрасной спектроскопии благодаря работам [6, 7] можно считать установленным, что кислотность возрастает в ряду гидраргиллит—байерит—бемит. Исходя из этого водородные связи *p*-нитрофенола с протонами поверхности гидраргиллита должны быть более слабыми, чем с поверхностью бемита и байерита. Это также должно ослабить сорбцию *p*-нитрофенола на гидраргиллите.

ВЫВОДЫ

1. Изучено разделение простейших нитроанилинов и нитрофенолов на тонких слоях кристаллических гидроокисей алюминия в различных системах растворителей.

2. Величины hR_f нитроанилинов во всех системах растворителей и нитрофенолов в малополярных системах растворителей (бензол—этанол в объемном отношении 98:2) хорошо согласуются с величинами дипольных моментов соответствующих нитропроизводных. Величины hR_f уменьшаются в рядах: *o*-нитроанилин — *m*-нитроанилин — *p*-нитроанилин и *o*-нитрофенол — *m*-нитрофенол — *p*-нитрофенол — 2,4-динитрофенол.

3. В более полярной системе растворителей бензол—этанол (3:1) на препаратах бемита и байерита hR_f нитрофенолов уменьшается в ряду *m*-нитрофенол — *o*-нитрофенол — *p*-нитрофенол — 2,4-динитрофенол, а на препаратах гидраргиллита — *m*-нитрофенол — *p*-нитрофенол — *o*-нитрофенол—2,4-динитрофенол. Это объясняется тем, что при повышении концентрации этанола увеличивается его сорбция, повышается растворимость более полярных нитрофенолов и, возможно, различной кислотностью каждой модификации кристаллической гидроокиси алюминия.

Латвийский государственный
университет им. П. Стучки

Рижский политехнический
институт

ÜBER DIE TRENUNG DER EINFACHSTEN NITROANILINE UND
NITROPHENOLE AUF DÜNNSCHICHTEN KRISTALLISIERTEN HYDROXIDE
DES ALUMINIUMS

R. Būmans, M. Olte, A. Veiss, H. Uzījs

ZUSAMMENFASSUNG

1. Die Trennung der einfachsten Nitroaniline und Nitrophenole in verschiedenen Systemen von Lösungsmitteln auf Dünnschichten von kristallisierten Hydroxiden des Aluminiums wurde untersucht.

2. Der Wert von hR_f steht in gutem Einklang mit den Dipolmomenten der entsprechenden Nitroderivate: für Nitroaniline in allen untersuchten Systemen von Lösungsmitteln und für Nitrophenole in wenig polaren Systemen von Lösungsmitteln (Benzol—Äthanol im Volumenverhältnis 98:2). Die Werte von hR_f verringern sich in den Reihen: *o*-, *m*-, *p*-Nitroanilin und *o*-, *m*-, *p*-Nitrophenol, 2,4-Dinitrophenol.

3. Im stärker polaren System der Lösungsmittel Benzol—Äthanol (3:1) verringert sich der Wert von hR_f bei Böhmit und Bayerit in der Reihenfolge *m*-, *o*-, *p*-Nitrophenol, 2,4-Dinitrophenol, aber bei Präparaten von Hydrargillit in der Reihenfolge *m*-, *p*-, *o*-Nitrophenol, 2,4-Dinitrophenol. Diese Erscheinung kann dadurch erklärt werden, daß mit der Erhöhung der Konzentration des Äthanol sich dessen Sorption vergrößert, die Löslichkeit der stärker polaren Nitrophenole anwächst und möglicherweise auch noch durch die unterschiedlichen Säureeigenschaften der einzelnen Modifikationen des kristallisierten Aluminiumhydroxides bedingt ist.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Хэнтер. — Успехи стереохимии. М., ГТТХИ, 1961. Стр. 214.
2. Р. К. Буман, А. Р. Вейс, М. А. Олте. — Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1967, № 3.
3. Р. К. Буман, А. Р. Вейс, М. А. Олте. — Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1965, № 1, 35.
4. О. А. Осипов, В. И. Минкин. Справочник по дипольным моментам. Изд. 2-е. М., «Высшая школа», 1965. Стр. 103—105.
5. В. Т. Быков, О. Е. Преснякова. — ДАН СССР, 1957, 112, № 4, 677.
6. E. Hartert, O. Glemser. — Naturw., 1953, 40, H. 6, 199.
7. H. Ginsberg, W. Hüttig, H. Stiehl. — Z. anorg. Chem., 1961, 309, 233.

Г. К. Года, Р. К. Буман, П. Я. Кука

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ БОРАТЫ КАЛЬЦИЯ ДЛЯ СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА

Потребность растительного мира в соединениях бора как микроэлемента незначительна, однако не всегда покрывается естественными источниками бора.

К естественным источникам бора в первую очередь относится бор, находящийся в почве.

В почве как в продукте выветривания горных пород присутствуют в виде отдельных зерен различные боросодержащие нерастворимые минералы, среди которых довольно часто встречается сложный алюмосиликат турмалин, чрезвычайно устойчивый к химическим воздействиям. Понятно, что скорость разложения турмалина и ему подобных минералов в почвенных условиях невелика, поэтому содержание водорастворимого или в слабых растворах растворимого усвояемого бора в почве недостаточно для получения высоких урожаев интенсивных сельскохозяйственных культур.

В различных почвах количество водорастворимого бора различно, и только в очень богатых бором почвах содержание его составляет 2 мг на 1 кг почвы; обычно же оно колеблется в пределах 0,3—0,6 мг/кг [14]. Повышенное содержание бора (до 11,7 мг/кг) обнаружено в некоторых торфяных месторождениях [11].

Некоторое количество бора поступает в почву с атмосферными осадками. Источниками атмосферного бора являются вулканические газы, продукты горения топлива, испарения морской воды. Количество бора, поступающего из атмосферы в почву, зависит от многих условий, в том числе и от географического положения (в среднем 13—30 г/га ежегодно; на территории Грузинской ССР — около 50 г/га ежегодно [16]).

Для дополнительного введения бора в почву имеются различные виды борных удобрений. К ним относятся: продукты химической промышленности — борная кислота и бура [1], борат магния, борнодатолитовое удобрение, борные суперфосфаты, термобораты и др. [15].

При разработке технологии вышеуказанных новых видов борных удобрений достигнуты большие успехи в использовании как отходов производства борной кислоты и низкопроцентных природных растворов, так и нерастворимых боросиликатов — датолита и турмалина.

Однако применяемые виды борных удобрений имеют ряд недостатков:

- 1) непостоянное содержание бора, что затрудняет правильную дозировку (в отдельных случаях может вызвать передозировку);
- 2) невысокое содержание бора;
- 3) наличие солей железа и алюминия при сочетании с суперфосфатом может вызвать частичную ретроградацию фосфорной кислоты;
- 4) часть бора находится в неусвояемой форме;
- 5) при применении сравнительно легко растворимых борной кислоты и буры могут быть частичные потери бора вследствие выщелачивания.

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ БОРАТЫ КАЛЬЦИЯ

В настоящее время разработаны способы синтеза следующих кристаллических боратов кальция:

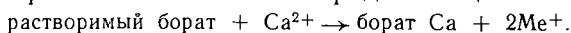
Кристаллические бораты кальция	$V_2O_3 : MeO$
Диборат кальция гексагидрат $CaO \cdot V_2O_3 \cdot 6H_2O$	1
Диборат кальция тетрагидрат $CaO \cdot V_2O_3 \cdot 4H_2O$	1
Боронатрокальцит $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 5V_2O_3 \cdot 16H_2O$	1,67
Октоборат калия кальция $K_2O \cdot CaO \cdot 4V_2O_3 \cdot 12H_2O$	2
Октоборат аммония кальция $(NH_4)_2O \cdot CaO \cdot 4V_2O_3 \cdot 12H_2O$	2
Иньюит $2CaO \cdot 3V_2O_3 \cdot 13H_2O$	1,5

Кристаллические бораты кальция синтезировались и изучались неоднократно уже ранее [13]. Октобораты впервые синтезированы недавно [4, 8], и в последнее время найден удобный способ для синтеза иньюита [6].

Состав боратиона зависит от pH раствора. Только в сильно щелочных растворах образуется самый простой боратион — диборатион $V_2O_4^{2-}$. По мере уменьшения pH образуются анионы более сложного состава. Состав боратиона зависит также от катиона. Щелочные металлы легко образуют декабораты ($K_2V_{10}O_{16} \cdot 8H_2O$) и тетрабораты ($K_2V_4O_7 \cdot 4H_2O$), аналогов которых нет среди боратов кальция и, наоборот, среди боратов щелочных металлов или аммония нет таких, которые соответствовали бы гексаборату кальция $CaV_6O_{10} \cdot 4H_2O$ или иньюиту $Ca_2V_6O_{11} \cdot 13H_2O$.

Таким образом, состав аниона в твердом борате зависит от следующих факторов: от катиона, состава жидкой фазы и pH. Для характеристики боратов часто пользуются отношением $V_2O_3 : MeO$ или Me_2O , т. е. отношением кислой части к основной. Бораты кальция с отношением $V_2O_3 : MeO = 1$ кристаллизуются, если величина pH жидкой фазы находится в пределах от 11,5 до 13 и выше. Бораты кальция с отношением $V_2O_3 : MeO = 1,5, 1,67$ или 2 образуются, если pH имеет более низкое значение — от 7 до 11,5 [3].

Бораты кальция, которые являются труднорастворимыми соединениями, синтезируются по схеме двойного обмена из растворимых боратов калия, натрия или аммония и хлорида кальция:



Эта реакция протекает в две стадии: сначала образуются некристаллические осадки бората кальция примерного состава $2CaO \cdot 3V_2O_3 \cdot 8H_2O$, которые при определенных условиях могут перейти в кристаллическое состояние. Для этого перехода необходимо, чтобы $V_2O_3 : Me_2O$ жидкой фазы была в определенных пределах и чтобы жидкая фаза имела определенный химический состав; обычно требуется большой избыток боратионов в растворе, которые действуют как буфер. Если необходимых условий нет, то перекристаллизации осадков не происходит. По этой схеме синтезируются все перечисленные выше бораты кальция, за исключением иньюита [12].

Для синтеза небольших количеств этих боратов кальция для проведения агрохимических опытов предлагаются следующие способы [7].

Синтез дибората кальция $CaO \cdot V_2O_3 \cdot 6H_2O$. 1,5 кг буры и 400 г гидроксида натрия растворяют в 9 л воды. Отдельно растворяют 450 г кристаллического хлорида кальция в 1 л воды. Оба раствора сливают вместе — выпадает некристаллический осадок, который через несколько часов переходит в кристаллический борат.

Синтез боронатрокальцита $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 5V_2O_3 \cdot 16H_2O$. В 10 л воды растворяют 570 г буры и 20 г гидроксида натрия. 100 г кристаллического хлорида кальция растворяют в 200 мл воды. Затем оба раствора сливают вместе. Через 5—7 сут осадок принимает кристаллическую форму.

Синтез октобората калия кальция $K_2O \cdot CaO \cdot 4V_2O_5 \cdot 12H_2O$. В 10 л воды растворяют 560 г гидроокиси калия и 1250 г борной кислоты. Отдельно в 1 л воды растворяют 400 г кристаллического хлорида кальция. Оба раствора смешивают. В течение суток образуется кристаллический борат.

Синтез октобората аммония кальция. $(NH_4)_2O \cdot CaO \cdot 4V_2O_5 \cdot 12H_2O$. Приготавливают раствор осторожным смешиванием 1,2 кг борной кислоты и 600 мл концентрированного водного раствора аммиака и 10 л воды. После остывания к этому раствору прибавляют раствор 100 г кристаллического хлорида кальция в 1 л воды. Через сутки осадок становится кристаллическим.

Несмотря на то, что указанные способы удобны для быстрого синтеза кристаллических боратов кальция в небольших количествах, они совсем непригодны для производства этих боратов в больших масштабах, так как для синтеза применяются борная кислота и бура; выход по бору составляет только 20% и значительная часть бора остается в маточном растворе.

По этой причине был разработан другой, экономически более выгодный способ синтеза боратов кальция, по которому синтез осуществляется в два приема. Сначала осаждают некристаллический борат кальция, который отфильтровывают, потом осадок помещают в боросодержащий раствор, где происходит кристаллизация боратов.

Для получения некристаллических осадков бората кальция целесообразно использовать низкопроцентное сырье или отходы производства борной кислоты. Из таких растворов при $pH=9,5$ осаждается борат кальция, содержащий около 40% V_2O_5 . Несмотря на то, что осадок некристаллический, он все-таки хорошо фильтруется. В конечной жидкой фазе содержится около 0,25% V_2O_5 [5].

При некоторых схемах переработки борного сырья получают разбавленные растворы борной кислоты. В таком случае пригодны аниониты. Так, аниониты марок ММГ-1, МГ, ТН, Н извлекают из раствора, содержащего 0,2% V_2O_5 , до 90% борной кислоты, и в растворе остается 0,02—0,03% V_2O_5 . Регенерацию анионита лучше всего производить 5%-ным раствором гидроокиси натрия [5]. При этом получается раствор бората натрия, откуда уже можно осадить некристаллический борат кальция. Для получения некристаллического бората кальция можно использовать боросодержащие растворы, получаемые разложением природных боратов в соляной кислоте [20]. При наличии в жидкой фазе сульфатионов, от них надо освободиться до осаждения бората кальция при помощи ионного обмена. Тем или иным способом полученные некристаллические осадки бората кальция после отфильтровывания погружают в раствор определенного состава для кристаллизации.

Растворы для перекристаллизации боратов являются растворами боратов калия, натрия или аммония. Для каждого бората кальция определены концентрации Me_2O и V_2O_5 , при которых они кристаллизуются [7, 9]. Если состав раствора не соответствует этим требованиям, то кристаллизация не происходит. Во время кристаллизации изменяется состав раствора, уменьшаются концентрации одновалентных катионов и V_2O_5 . При этом надо следить, чтобы изменения концентрации этих компонентов не выходили за пределы допустимых концентраций, которые однако довольно широки. Когда процесс кристаллизации кончится, кристаллы отфильтровывают. Раствор анализируют, и на основе анализа прибавляют необходимые количества одновалентных ионов в виде гидроокислов и борную кислоту. В этом процессе раствор не засоряется посторонними ионами, и его можно использовать многократно для кристаллизации все новых и новых порций кристаллических боратов.

Если некристаллические осадки обрабатывают просто водой, то образуется иньбит [6], так как при наличии одновалентных катионов

кристаллизуются сложные бораты — октобораты или боронатро-кальцит.

Скорость кристаллизации октоборатов и диборатов большая. При наличии затравок процесс заканчивается в течение нескольких часов. Медленнее кристаллизуются боронатрокальцит и иньбит, для кристаллизации которых требуется до 10 сут.

Способность к кристаллизации свойственна не только свежим, еще влажным препаратам некристаллического бората кальция, но и высушенным и прокаленным, т. е. обезвоженным препаратам, если только нагревание не достигло температуры боратовой перегруппировки. Такая предварительная термическая обработка не влияет даже на скорость кристаллизации [2].

СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ БОРАТОВ КАЛЬЦИЯ

Все кристаллические бораты кальция отличаются строго постоянным химическим составом с высоким содержанием бора (табл. 1). Кроме того, некоторые бораты содержат также калий и азот. Полное отсутствие полуторных окислов исключает ретроградацию фосфорной кислоты.

Таблица 1
Содержание B_2O_3 и В в кристаллических боратах кальция в (%)

Борат	B_2O_3	В	Кроме того, присутствует
$CaO \cdot B_2O_3 \cdot 6H_2O$	29,78	9,25	
$CaO \cdot B_2O_3 \cdot 4H_2O$	35,21	11,00	
$2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 13H_2O$	37,62	11,70	
$Na_2O \cdot 2CaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 16H_2O$	42,96	13,38	
$K_2O \cdot CaO \cdot 4B_2O_3 \cdot 12H_2O$	43,19	13,43	K_2O — 14,59
$(NH_4)_2O \cdot CaO \cdot 4B_2O_3 \cdot 12H_2O$	46,20	14,38	N — 4,65

При обычной температуре бораты кальция устойчивы, кристаллизационная вода и аммиак уходят только при температурах выше $50^\circ C$. Бораты кальция не являются гигроскопичными, не слеживаются, не теряют своей сыпучести.

ВОЗДЕЙСТВИЕ ВОДЫ НА БОРАТЫ КАЛЬЦИЯ

Хотя бораты относятся к малорастворимым солям кальция, вода воздействует на них. Процесс растворения инконгруэнтный. Вследствие гидролиза в твердой фазе уменьшается содержание B_2O_3 . Этот процесс происходит медленно. В лабораторных условиях равновесие устанавливается в среднем только по истечении 30 сут. Содержание B_2O_3 в жидких фазах указано в табл. 2.

Переход бора в жидкую фазу из боратов кальция происходит во много раз медленнее, чем из легкорастворимой буры и борной кислоты. Разложение боратов кальция ускоряет угольная кислота, которая вытесняет борную кислоту, а кальций связывается с карбонатами, образуя менее растворимый карбонат кальция.

При нагревании в 2%-ном растворе лимонной кислоты все кристаллические бораты кальция растворяются полностью.

Таблица 2

Содержание B_2O_3 в жидких фазах при действии воды на различные бораты кальция

Борат	Продолжительность, сут	Температура, °С	B_2O_3 , %
Борная кислота, насыщенный раствор	—	25	3,06
Бура, насыщенный раствор	—	25	2,02
Иньбит, природный равновесный раствор	—	20	0,26
Иньбит, синтез.	10	25	0,10
Боронатрокальцит, природный равновесный раствор	—	25	0,34
Диборат кальция, синтез.	3	25	0,10
„ „ „	18	25	0,12
„ „ „	42	25	0,18
Октоборат калия кальция	3	25	0,60
„ „ „	46	25	0,70

Для определения пригодности боратов кальция для сельского хозяйства пока имеются данные только для октобората калия кальция. В заводских условиях был изготовлен гранулированный боросуперфосфат НКР на основе октобората.

На сортоучастках Украинской ССР были получены для сахарной свеклы следующие результаты:

Контроль	405 ц/га	16,8% сахара
Боросуперфосфат	480 ц/га	17,2% сахара

В вегетационных сосудах получены такие данные:

	Средний вес корней	Сахаристость
Контроль	330 г	16,3%
Боросуперфосфат	380 г	17,5%

ВЫВОДЫ

1. Разработаны способы синтеза шести различных кристаллических боратов кальция с использованием отходов химической промышленности или применением низкопроцентного сырья.

2. У всех синтетических боратов кальция содержание бора постоянное и высокое; при хранении оно не меняется.

3. Бораты кальция не гигроскопичны и не слеживаются. Поэтому они очень удобны для правильной дозировки при производстве борного суперфосфата или при опылении семян.

4. В воде бораты кальция медленно разлагаются, поэтому при применении боратов кальция обеспечивается отдача бора в почву на более длительный период, чем при применении легкорастворимых боросодержащих препаратов.

5. В растворе лимонной кислоты все бораты кальция растворяются полностью.

6. Ввиду отсутствия в синтетических боратах кальция солей железа и алюминия исключается возможность ретроградации фосфорной кислоты.

7. Ввиду того, что скорость отдачи бора в жидкую фазу для различных боратов различна, не исключается возможность индивидуального применения отдельных боратов кальция, в зависимости от физио-

логических особенностей и режима потребности к бору отдельных сельскохозяйственных культур.

8. Предварительные опыты применения октобората калия кальция в сельском хозяйстве дали положительные результаты.

*Латвийский государственный
университет им. П. Стучки*

KRISTALLISIERTE CALCIUMBORATE FÜR DIE LANDWIRTSCHAFT

H. Gode, R. Būmans, P. Kūka

ZUSAMMENFASSUNG

Neue Methoden zur Synthese von 6 verschiedenen kristallisierten Calciumboraten sind ausgearbeitet worden. Für Versuchszwecke können die einzelnen Calciumborate nach den beigegebenen Vorschriften leicht hergestellt werden. Zur Herstellung in großen Mengen können auch borsäurehaltige Abwässer und natürliche Lösungen mit geringem Borgehalt ausgenützt werden.

Calciumborate zeichnen sich durch einen hohen B_2O_3 -gehalt aus, der beim Ammonium Calcium Oktoborat 46% B_2O_3 erreicht (vergl. Tab. 1). Beim Lagern findet keine Veränderung des Borgehaltes statt, da Calciumborate nicht hygroskopisch sind und auch nicht durch Wasserabgabe oder Ammoniakverlust verwittern. Ein Zusammenbacken findet auch nicht statt. Dieser Eigenschaften wegen ist eine genaue Dosierung und gleichmäßige Verteilung bei der Herstellung von borhaltigem Superphosphat gewährleistet. Völlige Abwesenheit von Eisen- und Aluminiumverbindungen schließt jedes Zurückgehen der löslichen Phosphorsäure aus. Wegen ihrer Feinkörnigkeit, können synthetische Calciumborate auch zur Bestäubung der Samen Verwendung finden.

Im Wasser sind Calciumborate im allgemeinen schwer löslich, leicht lösen sie sich jedoch in 2 procentiger Citronensäurelösung auf. Die Kohlensäure der Luft beschleunigt den Zersetzungsprozeß der Calciumborate. Es bildet sich Calciumcarbonat, während Borsäure freigesetzt wird. Dieser Vorgang vollzieht sich jedoch langsam, so daß eine unerwünschte Auslaugung des Bors aus dem Boden nicht zu befürchten ist. Im Gegenteil: das Bor wird während der ganzen Vegetationsperiode an den Boden abgegeben. Da die Borabgabe an die flüssige Phase bei den einzelnen Calciumboraten sich mit unterschiedlicher Geschwindigkeit vollzieht, besteht die Möglichkeit einer individuellen Verwendung der Calciumborate, je nach dem Bedürfnis der einzelnen Pflanzen an Bor während der einzelnen Stadien der Vegetationsperiode.

Vorläufige Versuche mit Kalium Calcium Oktoborat haben bei Zuckerrüben positive Resultate ergeben.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Е. Берлин. Производство борной кислоты, буры и борных удобрений. М.—Л., Госхимиздат, 1950.
2. Р. К. Буман, Г. К. Года. — Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1964, 57, 23.
3. М. Г. Валяшко, Г. К. Года. — ЖНХ, 1960, № 6, 1316.
4. Г. К. Года. — Изв. АН Латв. ССР, 1952, № 1, 89.
5. Г. К. Года. — В кн.: Химия боратов. Рига, Изд-во АН Латв. ССР, 1953. Стр. 99.
6. Г. К. Года. — Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1964, 57, 17.
7. Г. К. Года. — В кн.: Высокотемпературные неорганические материалы. Киев, «Наукова Думка», 1965. Стр. 339.
8. Г. К. Года, А. Д. Кешан. — В кн.: Химия боратов. Рига, Изд-во АН Латв. ССР, 1953. Стр. 29.
9. Г. К. Года, П. Я. Кука. — Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1965, № 6, 23.
10. А. Б. Здановский, В. М. Имамутдинова. — ЖФХ, 1963, 1097.
11. В. М. Катылов. Микроэлементы и микроудобрения. М.—Л., «Химия», 1965.
12. А. Д. Кешан. Синтез боратов в водном растворе и их исследование. Рига, Изд-во АН Латв. ССР, 1955.
13. А. В. Николаев. Физико-химическое изучение природных боратов. М., Изд-во АН СССР, 1947.
14. Я. В. Пейве. Микроэлементы и их значение в сельском хозяйстве. М., Сельхозгиз, 1961.
15. М. Е. Позин. Технология минеральных солей. Л., Госхимиздат, 1961.
16. Г. Д. Сулаташвили. Труды Тбилисского государственного университета, 1964, 104, 109.

Ю. А. Банковский, М. Д. Гертнер, Э. Ю. Янсон

ИССЛЕДОВАНИЕ α -ДИТИОНАФТОЙНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ

II. ОНИЕВЫЕ СОЛИ α -ДИТИОНАФТОЙНОЙ КИСЛОТЫ

α -Дитионафто́йная кислота является темно-красным маслообразным веществом, кипящим при 60° С и затвердевающим в интервале от —39 до —40° С.

С рядом ионов металлов эта кислота дает цветные реакции [1], поэтому она представляет интерес с аналитической точки зрения. Однако в литературе нет сведений о получении в кристаллическом виде ее натриевой, калиевой или аммониевой солей, которые можно было бы использовать в качестве аналитических реагентов. Нам удалось получить эти соли в твердом состоянии, но не удалось найти подходящий растворитель для их очистки перекристаллизацией. Кроме того, α -дитионафтоаты щелочных металлов и аммония постепенно окисляются кислородом воздуха.

Нами найдено, что в качестве аналитических реагентов можно использовать некоторые оние́вые соли α -дитионафто́йной кислоты. α -Дитионафтоаты тетраметиламмония, тетраэтиламмония и тетрафениларсония осаждаются из водных растворов α -дитионафтата натрия в результате реакций обмена с галогенидами соответствующих оние́вых оснований [2]. Очищаются эти вещества перекристаллизацией из этанола. Таким образом получают игольчатые кристаллы, весьма устойчивые к окислению кислородом воздуха. При хранении α -дитионафтоатов тетраметиламмония и тетраэтиламмония в закрытых сосудах окисления этих веществ по истечении одного года не обнаруживалось. α -Дитионафтоат тетрафениларсония к окислительному действию кислорода воздуха менее устойчив.

При нагревании оние́вые соли плавятся с разложением: тетраметиламмониевая — при 185° С, тетраэтиламмониевая — при 168° С и тетрафениларсониевая — при 110° С.

Растворимость оние́вых солей представлена в таблице ($t=21^\circ\text{C}$).

Оние́вая соль	Растворимость, моль/л		
	в воде	в этаноле	в хлороформе
α -Дитионафтоат тетраметиламмония	$5,50 \cdot 10^{-2}$	$4,50 \cdot 10^{-2}$	$3,95 \cdot 10^{-4}$
α -Дитионафтоат тетраэтиламмония	$7,56 \cdot 10^{-3}$	$4,80 \cdot 10^{-2}$	$7,15 \cdot 10^{-3}$
α -Дитионафтоат тетрафениларсония	$3,25 \cdot 10^{-5}$	$\sim 1 \cdot 10^{-1}$	$\sim 3 \cdot 10^{-1}$

Как видно из таблицы, с уменьшением растворимости оние́вых солей в воде увеличивается их растворимость в органических растворителях. В водных растворах эти соли постепенно окисляются.

Данные элементного анализа:

1. α -Дитионафтоат тетраметиламмония $C_{10}H_7CSSN(CH_3)_4$.
Найдено (%): C — 64,82; H — 6,80; N — 4,98; S — 23,06.
Вычислено (%): C — 64,94; H — 6,90; N — 5,04; S — 23,12.
2. α -Дитионафтоат тетраэтиламмония $C_{10}H_7CSSN(C_2H_5)_4$.
Найдено (%): C — 68,22; H — 8,20; N — 3,88; S — 19,31.
Вычислено (%): C — 68,42; H — 8,15; N — 4,20; S — 19,23.
3. α -Дитионафтоат тетрафениларсония $C_{10}H_7CSSAs(C_6H_5)_4$.
Найдено (%): C — 71,30; H — 4,81; S — 10,47.
Вычислено (%): C — 71,66; H — 4,64; S — 10,90.

ВЫВОДЫ

1. Разработан способ получения некоторых ониевых солей α -дитионафтойной кислоты. Установлено, что при хранении в закрытых сосудах α -дитионафтоаты тетраметиламмония и тетраэтиламмония устойчивы к окислительному действию кислорода воздуха. α -Дитионафтоат тетрафениларсония менее устойчив.

2. Определена растворимость полученных ониевых солей α -дитионафтойной кислоты в воде, этаноле и хлороформе. В воде лучше всего растворяется α -дитионафтоат тетраметиламмония, растворимость которого достигает $5,50 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

3. α -Дитионафтоат тетраметиламмония по своим свойствам соответствует требованиям, предъявляемым к аналитическим реагентам.

*Латвийский государственный
университет им. П. Стучки*

UNTERSUCHUNGEN DER α -DITHIONAPHTENSÄURE UND IHRER DERIVATE

II. Gewinnung von Oniumsalzen der α -Dithionaphtensäure

J. Bankovskis, M. Gertner, E. Jansons

ZUSAMMENFASSUNG

1. Es wurde eine Methode zur Synthese von Oniumsalzen der α -Dithionaphtensäure ausgearbeitet. Es wurde festgestellt, daß Tetramethylammonium α -Dithionaphtat und Tetraethylammonium α -Dithionaphtat längere Zeit in geschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden können, ohne daß eine oxydative Einwirkung des Luftsauerstoffes stattfindet. Das Tetraphenylammoniumsalz der α -Dithionaphtensäure ist weniger beständig.

2. Es wurde die Löslichkeit der erhaltenen Oniumsalze der α -Dithionaphtensäure in Wasser, Äthanol und Chloroform untersucht. Am besten löst sich Tetramethylammonium α -Dithionaphtat in Wasser — die Löslichkeit erreicht $5,50 \cdot 10^{-2}$ mol/l.

3. Tetramethylammonium α -Dithionaphtat entspricht den an analytische Reagenten gestellten Forderungen.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Ю. Янсон, М. Д. Гертнер, Ю. А. Банковский. — Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1964, 57, 51.
2. М. Д. Гертнер, Ю. А. Банковский, Э. Ю. Янсон. Авторское свидетельство № 185907 от 8 октября 1965 года. — Бюллетень изобретений, 1966, 12 IX.

М. Д. Гертнер, Э. Ю. Янсон, В. Р. Поммере

ИССЛЕДОВАНИЕ α -ДИТИОНАФТОЙНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ

III. СОСТАВ И ИНТЕРВАЛЫ ЭКСТРАКЦИИ α -ДИТИОНАФТОАТОВ

В качестве реагента при определении интервалов рН экстракции и состава α -дитионафтоатов применялся α -дитионафтоат тетраметиламмония, получение которого описано в предыдущей статье [1].

Интервалы рН экстракции

Интервалы рН экстракции хлороформом α -дитионафтоатов из водной среды были определены по следующей методике.

В делительной воронке к 20 мл буферного раствора с необходимым рН или раствора кислоты (HCl , HClO_4) с определенной нормальностью добавляют 0,5 мл 0,01 М водного раствора реагента, 0,5 мл 0,001 М водного раствора соли металла и в течение 4—5 сек энергично встряхивают. Через 2—3 мин приливают 10 мл предварительно очищенного [2] хлороформа и экстрагируют. Для достижения максимальной оптической плотности экстракта вполне достаточно трехминутного экстрагирования. После расслоения жидкостей хлороформенный экстракт отделяют, фильтруют через вату и измеряют его светопоглощение на спектрофотометре СФ-4А при 400 нм (толщина слоя 1 см) и рН водной фазы на рН-метре типа ЛПУ-01. В контрольной кювете помещают хлороформенный раствор реагента соответствующей концентрации. Полученные результаты приведены на рис. 1.

Как видно из рис. 1, α -дитионафтоаты экстрагируются в довольно широком интервале рН, за исключением α -дитионафтоатов марганца, галлия и кадмия.

Определение состава

Состав α -дитионафтоатов определялся методом изоляричных серий и методом молярных отношений [3—5].

По первому методу работа проводилась следующим образом. В делительной воронке к 9 мл буферного раствора с необходимым рН (ионная сила 0,1) добавили a мл раствора реагента определенной молярности, $(1-a)$ мл раствора соли металла той же молярности и встряхивали. Через 2—3 мин экстрагировали α -дитионафтоат 10 мл хлороформа и для очистки от капелек водной фазы экстракт фильтровали через вату.

Так как константа распределения α -дитионафтоидной кислоты между хлороформом и водой весьма высокая, в хлороформенный слой, кроме α -дитионафтоата, переходят также значительные количества самой

кислоты. Максимумы поглощения ее (300 и 355 нм) близки к максимумам поглощения ряда α -дитионафтоатов*, поэтому присутствие в экстракте кислоты мешает определению состава комплексов. В случае исследования α -дитионафтоатов пентавалентного молибдена, шестивалентного молибдена, трехвалентного железа, индия, висмута, никеля,

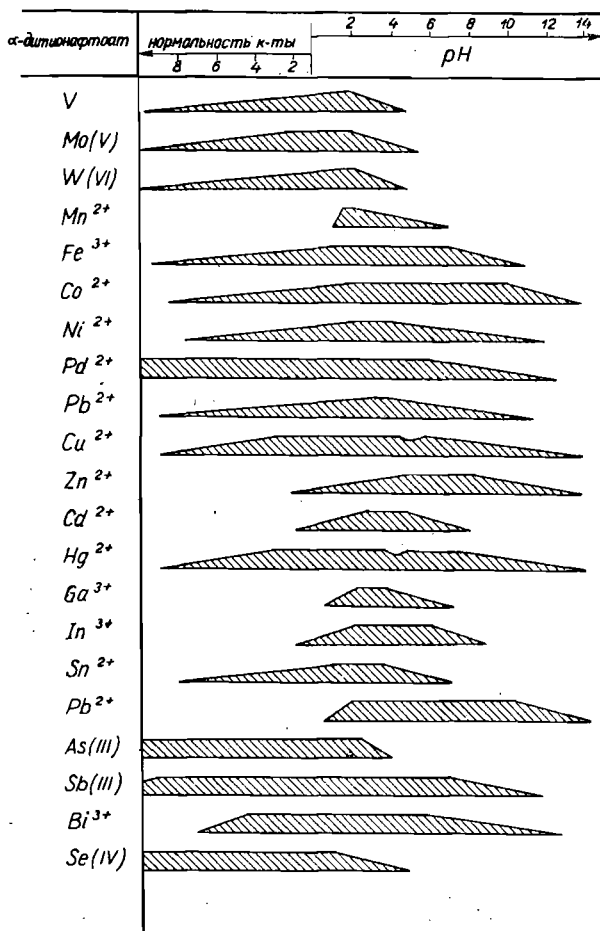


Рис. 1. Зависимость экстракции α -дитионафтоатов хлороформом от pH водной фазы.

меди и цинка это мешающее влияние устранялось отмыванием реагента раствором тетрабората натрия или боратным буферным раствором с pH 8, насыщенными хлороформом. Практически это осуществлялось следующим образом. К хлороформенному экстракту, содержащему изучаемый α -дитионафтоат и α -дитионафтоиновую кислоту, добавляли равный объем децимолярного раствора тетрабората натрия или боратного буферного раствора и в течение 1—2 мин встряхивали. После расслоения хлороформенный слой отделялся, фильтровался через вату и через

* Максимумы поглощения α -дитионафтоатов (нм): Mo (V) — 365; Fe — 385; Co — 390; Ni — 398; Hg, Cu — 372,5; Zn — 365; Cd, Ga — 360; In — 377; Sn — 362; Pb — 370; Sb — 372; Bi — 376.

2 мин после экстракции на спектрофотометре СФ-4А измерялась его оптическая плотность при длине волны максимума светопоглощения соответствующего α -дитионафтоата (толщина слоя 1 см; в контрольной кювете — хлороформ).

В случае α -дитионафтоатов двухвалентного олова, галлия и кадмия вышеописанный способ оказался непригодным, так как при отмывании реагента эти комплексы разлагались. Здесь использовалось то обстоятельство, что при 400 нм хлороформенный раствор реагента поглощает свет в незначительной степени, в то время как светопоглощение комплексов все еще достаточно высоко. Поэтому для определения

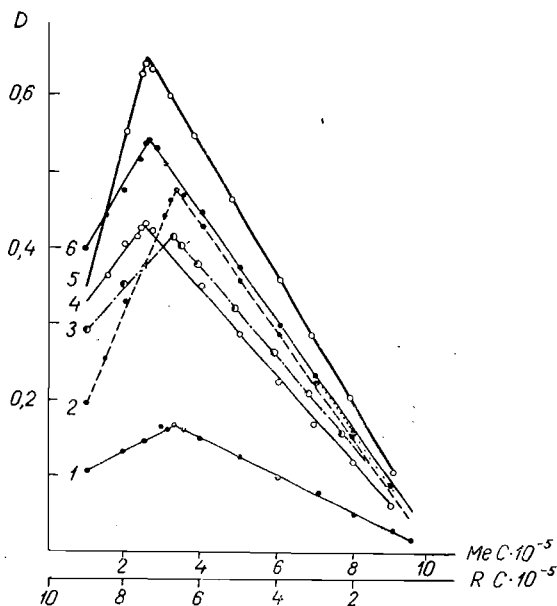


Рис. 2. Молярные отношения при взаимодействии солей металлов с α -дитионафтоатом тетраметиламмония:

1 — олово; 2 — медь; 3 — молибден (V); 4 — молибден (VI); 5 — висмут; 6 — железо.

состава было измерено светопоглощение при этой длине волны хлороформенного экстракта, содержащего как α -дитионафтоаты, так и α -дитионафтойную кислоту. В контрольной кювете находился хлороформенный экстракт, полученный в холостом опыте.

Полученные результаты для некоторых исследованных α -дитионафтоатов приведены на рис. 2.

Резкий перелом кривых указывает на весьма высокую устойчивость α -дитионафтоатов. Состав 1:2 имеют α -дитионафтоаты олова (II), меди, молибдена (V), никеля, цинка, кадмия, ртути, галлия и свинца. Состав 1:3 имеют α -дитионафтоаты железа (III), висмута, молибдена (VI), кобальта, сурьмы (III) и индия.

Методика определения состава α -дитионафтоатов методом молярных отношений отличалась от вышеописанной тем, что концентрация реагента оставалась постоянной и менялась только концентрация соли металла. Результаты, полученные этим методом, полностью совпадали с результатами, полученными методом изомолярных серий,

ВЫВОДЫ

1. Большинство α -дитионафтоатов экстрагируется в весьма широких пределах: от 8—10 н. кислоты до pH 11—13.

2. Определен состав α -дитионафтоатов в системе вода—хлороформ. Молибден (V), никель, медь, цинк, кадмий, ртуть, галлий, олово и свинец с α -дитионафтоат-ионом реагируют в отношении 1 : 2, а железо, кобальт, молибден (VI), индий, сурьма (III) и висмут — в отношении 1 : 3.

*Латвийский государственный
университет им. П. Стучки*

UNTERSUCHUNGEN DER α -DITHIONAPHTENSÄURE UND IHRER DERIVATE

III. Zusammensetzung und Intervalle des Extrahierens der α -Dithionaphtoate

M. Gertnere, E. Jansons, V. Pommere

ZUSAMMENFASSUNG

1. Die meisten α -Dithionaphtoate können in weiten Grenzen extrahiert werden: aus 8—10 normaler Säure und auch in basischen Lösungen bis pH 11—13.

2. Es wurde die Zusammensetzung von α -Dithionaphtoaten im System Wasser—Chloroform bestimmt. Molybdän (V), Nickel, Kupfer, Zink, Cadmium, Quecksilber, Gallium, Zinn und Blei reagieren mit dem α -Dithionaphtoat-Ion im Verhältnis 1 : 2, aber Eisen, Kobalt, Molybdän (VI), Indium, Antimon (III) und Wismut — im Verhältnis 1 : 3.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Банковский, М. Д. Гертнер, Э. Ю. Янсон. — Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1967, 88, 57.
2. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс. Органические растворители. М., ИЛ, 1958.
3. А. К. Бабко. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах. Киев, Изд-во АН УССР, 1955.
4. А. К. Бабко, А. Т. Пилипенко. — ЖАХ, 1947, 2, 33.
5. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений. (Под ред. В. М. Вдовенко.) М.—Л., «Химия», 1964.

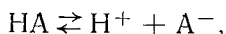
Я. П. Скравелис, Э. Ю. Янсон, Р. С. Лаздынь

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИТИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ

III. КОНСТАНТЫ ЭКСТРАКЦИИ, КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ И СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ *n*-МЕТИЛДИТИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

n-Метилдитибензойная кислота $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CSSH}$ является одним из простейших производных дитибензойной кислоты. Она реагирует со многими ионами металлов, образуя нерастворимые в воде сульфиды. Эти реакции аналогичны соответствующим реакциям дитибензойной кислоты [1]. Однако наличие в молекуле электронодонорной метиловой группы должно увеличить чувствительность реакций и растворимость продуктов реакций в органических растворителях. Таким образом, *n*-метилдитибензойная кислота является потенциальным реагентом в экстракционно-фотометрическом анализе для определения микроколичеств металлов. Поэтому представляет интерес изучение ее физико-химических свойств и в первую очередь — определение постоянных, характеризующих процесс экстракции. К таким постоянным относятся прежде всего константа диссоциации и константа экстракции *n*-метилдитибензойной кислоты, определению которых посвящена настоящая работа. Для решения этой задачи необходимо было также изучить спектры поглощения этой кислоты и ее аниона в ультрафиолетовой и видимой областях спектра.

n-Метилдитибензойная кислота является одноосновной кислотой и в водных растворах диссоциирует согласно схеме

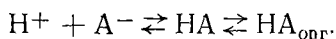


где HA — недиссоциированные молекулы кислоты $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CSSH}$;
A⁻ — *n*-метилдитибензоат-ионы $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CSS}^-$.

Равновесие этого процесса характеризуется константой диссоциации $K_{\text{дисс}}$:

$$K_{\text{дисс}} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

При встряхивании водного раствора с органическим растворителем, практически не растворимым в воде, между обеими фазами возникает еще одно равновесие:



При этом большая часть недиссоциированной формы переходит в органический растворитель. Равновесие процесса экстракции характеризуется константой экстракции:

$$K_{\text{экстр}} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]_{\text{орг.}}}$$

Как видно, константа экстракции представляет собой отношение константы диссоциации реагента к его константе распределения между органической и водной фазами:

$$K_{\text{экстр}} = \frac{K_{\text{дисс}}}{K_{\text{распр}}},$$

где

$$K_{\text{распр}} = \frac{[\text{HA}]_{\text{орг}}}{[\text{HA}]}$$

n-Метилдитиобензойная кислота синтезирована по методу [2], который по существу совершенно аналогичен методу [3], предложенному для синтеза дитиобензойной кислоты. В свободном виде *n*-метилдитиобензойная кислота представляет собой кристаллическое вещество с температурой плавления $+27^{\circ}\text{C}$ [2]. Этот продукт очень неустойчив при хранении на воздухе и в течение нескольких дней полностью теряет свои кислотные свойства (способность растворяться в растворах щелочей). При этом, по всей вероятности, происходит окисление до дисульфида. Сама кислота, таким образом, непригодна в качестве аналитического реагента. Нам не удалось также получить в достаточно чистом виде ее натриевую или калиевую соль. Поэтому в качестве реагента была применена тетраэтиламмониевая соль *n*-метилдитиобензойной кислоты, получение которой описано в статье [4].

Константы экстракции

Для определения констант экстракции применена методика, аналогичная методике спектрофотометрического определения констант диссоциации [6].

К 4 мл буферного раствора с соответствующим значением рН прибавляют 1 мл 10^{-3} М раствора тетраэтиламмониевой соли *n*-метилдитиобензойной кислоты и 5 мл органического растворителя, интенсивно встряхивают в течение 2 мин, потом тщательно отделяют органический слой от водного и измеряют экстинкцию органического слоя в 5-миллиметровой кювете на фильтрофотометре ФЭК-56 при 313 нм (линия ртутной лампы СВД-120А). Константу экстракции вычисляют по формуле

$$\text{p}K_{\text{экстр}} = \text{pH} + \lg \frac{E - E_A}{E_{\text{HA}} - E},$$

где E — экстинкция органического слоя при данном рН водного слоя (в интервале перехода от $\text{HA}_{\text{орг}}$ к A^-);
 E_A — экстинкция органического слоя при высоком рН водного слоя;
 E_{HA} — экстинкция органического слоя при низком рН водного слоя.

Для вычисления значения $\text{p}K_{\text{экстр}}$ использован метод статистической обработки результатов [5, 6]. Для каждого вычисления взяты 7 результатов. Надежность выбрана 0,95. $\text{p}K_{\text{экстр}}$ определены для 6 систем «органический растворитель — вода»; в качестве органических растворителей взяты представители различных классов органических веществ. Полученные результаты обобщены в табл. 1.

Константа диссоциации

Определение константы диссоциации *n*-метилдитиобензойной кислоты связано с большими трудностями, так как кислые водные растворы ее очень неустойчивы. Поэтому спектрофотометрический метод и метод растворимости для этой цели применять нельзя. Потенциометрический метод, в свою очередь, неприменим из-за низкой растворимости *n*-метилдитиобензойной кислоты в воде.

Единственным методом, пригодным для ориентировочного определения константы диссоциации *n*-метилдитиобензойной кислоты, оказался спектрофотометрический метод с применением водно-этанольной среды и экстраполяцией результатов на нулевую концентрацию этанола. Если концентрация этанола превышает 20%, *n*-метилдитиобензойная кислота достаточно устойчива для осуществления фотометрического измерения экстинкции раствора. Конечно, путем экстраполяции нельзя получить особенно точные результаты, поэтому полученные значения $pK_{\text{дисс}}$ имеют лишь ориентировочный характер. Значения $pK_{\text{дисс}}$ определяли по обычной методике спектрофотометрического определения констант диссоциации [6]. К *a* мл буферного раствора с соответствующим значением pH прибавляют *b* мл очищенного от альдегидов этанола ($a+b=9$ мл) и 1 мл 10^{-3} М раствора *n*-метилдитиобензоата тетраэтиламмония. После тщательного перемешивания измеряют экстинкцию раствора в 5-миллиметровой кювете на фильтрофотометре ФЭК-Н-57 при первом светофильтре (максимум пропускания 360 ± 10 нм). Как видно по спектрам поглощения (рис. 1), в этой области спектра разность между поглощением недиссоциированных молекул кислоты и аниона достаточно велика. Результаты измерений были подвергнуты статистической обработке с надежностью 0,95. Полученные данные представлены в табл. 2.

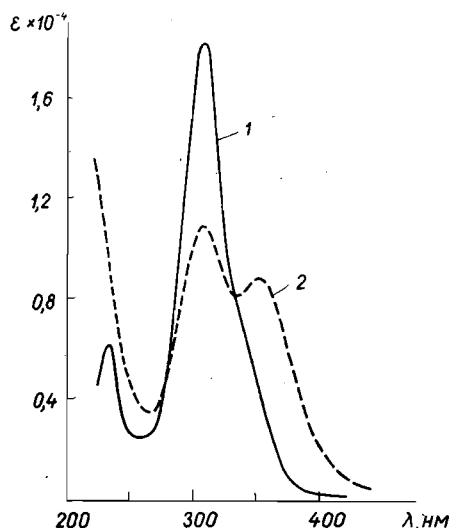


Рис. 1. Спектры поглощения *n*-метилдитиобензойной кислоты и *n*-метилдитиобензат-иона в УФ области:

1 — раствор *n*-метилдитиобензойной кислоты в *n*-гептане; 2 — раствор *n*-метилдитиобензоата тетраэтиламмония в 0,02 М растворе щелочи.

Таблица 1

Средние значения $pK_{\text{экстр}}$ *n*-метилдитиобензойной кислоты в системах „органический растворитель — вода“

Растворитель	$pK_{\text{экстр}}$
<i>n</i> -Гептан	$6,13 \pm 0,05$
Толуол	$7,02 \pm 0,04$
Четыреххлористый углерод	$6,80 \pm 0,03$
Хлороформ	$7,14 \pm 0,04$
1,2-Дихлорэтан	$7,09 \pm 0,03$
Изоамиловый спирт	$5,39 \pm 0,06$

Таблица 2

Константы диссоциации *n*-метилдитиобензойной кислоты в водно-этанольных растворах

Концентрация этанола, объемн. %	$-pK_{\text{дисс}}$
20	$2,49 \pm 0,04$
30	$2,72 \pm 0,05$
40	$3,04 \pm 0,05$
50	$3,24 \pm 0,05$
60	$3,60 \pm 0,03$
70	$3,72 \pm 0,05$

Как видно из табл. 2, зависимость $pK_{\text{дисс}}$ от концентрации этанола имеет почти линейный характер. Экстраполяцией до нулевой концентрации этанола найдено, что $pK_{\text{дисс}}$ в водном растворе, не содержащем этанола, имеет значение около 2,0, т. е. $K_{\text{дисс}}$ приблизительно равна 10^{-2} . Таким образом, *n*-метилдितिобензойная кислота является кислотой средней силы.

Пользуясь полученными значениями констант экстракции и диссоциации *n*-метилдितिобензойной кислоты, можно ориентировочно вычислить величины констант распределения ее между органическим растворителем и водой:

$$\begin{aligned} pK_{\text{эктр}} &= pK_{\text{дисс}} - pK_{\text{распр}} \\ pK_{\text{распр}} &= pK_{\text{дисс}} - pK_{\text{эктр}} \end{aligned}$$

Полученные величины $pK_{\text{распр}}$ колеблются от $-3,4$ (изоамиловый спирт — вода) до $-5,1$ (хлороформ — вода и 1,2-дихлорэтан — вода). Соответствующие значения $K_{\text{распр}}$, таким образом, находятся в пределах от $3 \cdot 10^3$ до $1 \cdot 10^5$. Конечно, эти данные являются только приближенными, но они показывают, что *n*-метилдितिобензойная кислота в органических растворителях растворяется в несколько тысяч и даже сотни тысяч раз лучше, чем в воде. Вследствие этого экстракция *n*-метилдितिобензойной кислоты органическими растворителями из водных растворов при достаточно низких значениях pH протекает практически количественно.

Спектры поглощения

Спектры поглощения растворов *n*-метилдितिобензойной кислоты в различных растворителях имеют большой максимум в ультрафиолетовой области (308—316 нм). Этот максимум, по-видимому, является максимумом поглощения толуола, смещенным под влиянием группы —CSSH в сторону длинных волн. Длины волн этих максимумов и значения молярных коэффициентов поглощения при этих длинах волн приведены в табл. 3.

Для снятия спектров поглощения и определения значений молярных коэффициентов погашения растворы (экстракты) *n*-метилдितिобензойной кислоты были приготовлены по такой же методике, как и при определении констант экстракции. Различия были только в том, что при продолжительном встряхивании органический растворитель и вода

Таблица 3

Длины волн и молярные коэффициенты погашения, соответствующие большому максимуму поглощения растворов *n*-метилдितिобензойной кислоты в органических растворителях

Растворитель	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\epsilon_{\text{макс}}$
<i>n</i> -Гептан	308	17950 ± 440
Четыреххлористый углерод	308	17500 ± 1400
Толуол	314	17690 ± 720
Хлороформ	314	17090 ± 140
1,2-Дихлорэтан	316	16390 ± 230
Изоамиловый спирт	312	17310 ± 890
Вода+этанол (40%)	314	—

предварительно взаимно насыщаются, и в том, что *n*-метилдитиобензоат тетраэтиламмония был уменьшен вдвое ($5 \cdot 10^{-4}$ ммоль на 5 мл экстракта). Измерения экстинкции производились на спектрофотометре СФ-4А с использованием кварцевой кюветки толщиной в 1 см. Молярный коэффициент погашения вычислен по формуле

$$\epsilon = \frac{E}{C_{\text{мол}}},$$

где ϵ — молярный коэффициент погашения;

E — экстинкция раствора;

$C_{\text{мол}}$ — молярная концентрация раствора.

Если растворитель достаточно прозрачен в этой области спектра (гептан, вода + этанол), то можно наблюдать еще один максимум поглощения при длине волны 232—234 нм, которому соответствует $\epsilon_{\text{макс}}$ порядка 6000—8000. В видимой области спектра наблюдаются лишь незначительное поглощение ($\epsilon < 400$).

Сняты также спектры поглощения и определены молярные коэффициенты погашения для *n*-метилдитиобензоат-иона, существующего в щелочной среде. Спектр имеет два больших максимума поглощения в ультрафиолетовой области при $\lambda_{\text{макс}} = 308$ нм ($\epsilon_{\text{макс}} = 11960 \pm 160$) и $\lambda_{\text{макс}} = 352$ нм ($\epsilon_{\text{макс}} = 9350 \pm 70$). В видимой области спектра поглощение слабое ($\epsilon < 2500$).

ВЫВОДЫ

1. Спектрофотометрическим методом определены константы экстракции *n*-метилдитиобензойной кислоты для 6 систем «органический растворитель — вода». Значения этих констант несколько изменяются в зависимости от природы органического растворителя.

2. Ориентировочно определена константа диссоциации *n*-метилдитиобензойной кислоты. Для этой цели применялся спектрофотометрический метод с использованием водно-этанольной среды и экстраполяцией результатов на нулевое значение концентрации этанола. Найденное значение константы диссоциации (около 10^{-2}) показывает, что *n*-метилдитиобензойная кислота является кислотой средней силы.

3. Сняты спектры поглощения растворов *n*-метилдитиобензойной кислоты в 6 органических растворителях, а также *n*-метилдитиобензоат-иона в щелочном водном растворе. Определены молярные коэффициенты погашения, соответствующие максимумам поглощения. Как *n*-метилдигиобензойная кислота, так и *n*-метилдитиобензоат-ион сильно поглощаются в ультрафиолетовой области спектра, сравнительно слабо — в видимой области спектра.

Латвийский государственный
университет им. П. Стучки

INVESTIGATION OF THE DITHIOBENZOIC ACID AND ITS DERIVATIVES

III. Extraction constants, dissociation constants and absorption spectra of *p*-methylthiobenzoic acid

J. Skrivēlis, E. Jansons, R. Lazdiņa

SUMMARY

1. Extraction constants of *p*-methylthiobenzoic acid have been determined spectrophotometrically for 6 systems «organic solvent—water». Values of these constant depend on the nature of the organic solvent.

2. Dissociation constant of *p*-methylthiobenzoic acid has been determined approximately. For this purpose the spectrophotometrical method has been used in the water-ethanolic medium with extrapolation of the results to zero concentration of ethanole. The obtained value of the dissociation constant (about 10^{-2}) shows that *p*-methylthiobenzoic acid is a medium strong acid.

3. Absorbtion spectra of solutions of *p*-methylthiobenzoic acid in 6 organic solvents and the absorbtion spectrum of *p*-methylthiobenzoation in alkaline aqueous solution have been taken. Molar coefficients of extinction, corresponding to absorbtion maximums, have been determined. *p*-Methylthiobenzoic acid, as well as the *p*-methylthiobenzoate-ion absorbs strongly in the ultraviolet part of the spectrum, and comparatively slightly — in the visible part.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Ю. Янсон, Я. П. Скривелис, Ю. А. Банковский. — Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1964, 57, 59.
2. R. W. Bost, W. J. Mattox. — J. Am. Chem. Soc., 1930, 52, 332.
3. J. Houben. — Ber., 1906, 39, 3219.
4. Я. П. Скривелис, Э. Ю. Янсон, Ю. А. Банковский. — Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1967, 88, 107.
5. K. Eckschläger. Fehler bei chemischen Analysen. Leipzig, 1965.
6. А. Альберт, Е. Сергент. Константы ионизации кислот и оснований. М.—Л., «Химия», 1964.

Я. П. Скривелис, Э. Ю. Янсон, А. О. Абелтынь, Р. С. Лаздынь

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИТИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ

IV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФУНКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ДИТИБЕНЗОАТОВ И *n*-МЕТИЛДИТИБЕНЗОАТОВ

Важным вопросом при изучении комплексобразования является определение состава образующихся комплексных соединений. Если реагент-лиганд участвует только в реакции комплексобразования и другие процессы с участием лиганда (например, окисление или восстановление центрального иона) исключены, то состав комплекса легко определять по молярным отношениям реагирующих веществ. Для этого пользуются различными методами, основанными на измерении каких-то величин, которые являются функциями от концентрации комплекса, например экстинкции раствора. К таким методам относятся метод изомолярных серий, метод молярных отношений, метод сдвига равновесия, метод отношения наклонов и другие, которые широко освещены в специальной литературе [1—4]. Эти методы, за некоторыми исключениями, применимы только в случае образования одного комплексного соединения. Некоторые ограничения в их применимости связаны также с устойчивостью изучаемых комплексов.

Более универсальной величиной, используемой для определения состава комплексов, является функция образования \bar{n} , предложенная Я. Бьеррумом [5]. Физический смысл функции образования — среднее число лигандов, связанных с одним центральным атомом. В случае образования комплексов MA_n

$$\bar{n} = \frac{c_A - [A]}{c_M}, \quad (1)$$

где c_A и c_M — общие концентрации лиганда и центрального иона, соответственно;

[A] — концентрация свободных, не связанных с комплексообразователем, лигандов.

Для определения функции образования используются различные методы [2—4]. Наиболее простым является непосредственный расчет \bar{n} по формуле (1). Этот метод [4] применим в таких случаях, когда непосредственно можно измерить концентрацию свободных лигандов в растворе и когда для образования комплекса не требуется слишком большого избытка лиганда в растворе.

В случае образования комплексных соединений между анионами дитиокарбонowych кислот и ионами металлов можно успешно применять метод непосредственного вычисления функции образования. Анионы дитиокарбонowych кислот в большинстве случаев имеют яркую окраску, поэтому концентрацию свободных лигандов в растворе после экстракции комплекса органическим растворителем находят из фотометриче-

ских измерений экстинкции водного слоя. Общую концентрацию лиганда находят измерением экстинкции водного слоя в холодном опыте, т. е. без добавления ионов металла. Для вычисления функции образования обычно пользуются серией растворов с постоянной концентрацией ионов металла и с постепенно увеличивающейся концентрацией лиганда в растворе (серией молярных отношений). В таком случае концентрацию свободных лигандов в растворе можно вычислить по формуле

$$[A] = \frac{E_x \cdot c_A}{E_0}, \quad (2)$$

где E_x — экстинкция исследуемого раствора;

E_0 — экстинкция раствора при холодном опыте.

Значения c_A и c_M известны из условий проведения опыта. Поскольку в формуле (1) имеется отношение концентраций лиганда и металла, можно не вычислять абсолютные значения концентраций c_M , c_A и $[A]$, а пользоваться их относительными значениями, принимая $c_M = 1$. В таком случае расчет функции образования по формуле (1) упрощается.

Вышерассмотренным методом нами определены функции образования внутрикомплексных соединений анионов дитиобензойной и *n*-метилдитиобензойной кислот с катионами Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} . Полученные данные показаны в системе координат $\bar{n} = f(c_A/c_M)$, которая, по нашему мнению, более проста и удобна для определения максимального координационного числа, чем обычно применяемая система координат $\bar{n} = f(-\lg[A])$. В случае экстракции комплексов органическими растворителями можно с достаточной уверенностью считать, что образуется только комплекс с максимальным координационным числом, поскольку низшие комплексы не экстрагируются и в процессе экстракции равновесие смещается в сторону образования экстрагируемого соединения. Более низкие значения \bar{n} при невысоких значениях c_A/c_M объясняются неполным связыванием металла в комплекс при недостаточном избытке лиганда. Делать из этого какие-либо выводы о составе комплекса нельзя, так как \bar{n} соответствует истинному координационному числу только в присутствии достаточного избытка лиганда, когда свободная концентрация ионов металла в растворе практически равна нулю. Полученные нами результаты представлены на рис. 1 и 2.

Как видно из рис. 1 и 2, трехвалентное железо образует комплексные соединения как с дитиобензойной, так и с *n*-метилдитиобензойной кислотой в отношении $Fe : A = 1 : 3$. Это соответствует составу FeA_3 . В случае дитиобензоата и *n*-метилдитиобензоата меди образуются весьма устойчивые комплексы с составом CuA_2 . Ионы цинка образуют менее устойчивые комплексы с составом ZnA_2 . Никель с дитиобензойной и *n*-метилдитиобензойной кислотами реагирует преимущественно в отношении $1 : 2$, но не исключено и частичное образование комплекса с составом NiA_3 . Неясным остается вопрос о составе дитиобензоата и *n*-метилдитиобензоата кобальта. Кривые образования показывают отношения от $1 : 3,5$ до $1 : 4$. Механизм реакции в этом случае не выяснен, но можно предполагать, что ионы двухвалентного кобальта окисляются кислородом воздуха до ионов трехвалентного кобальта, которые образуют соединение с составом CoA_3 , однако при этом происходит окисление четвертой молекулы кислоты до дисульфида (сопряженное окисление).

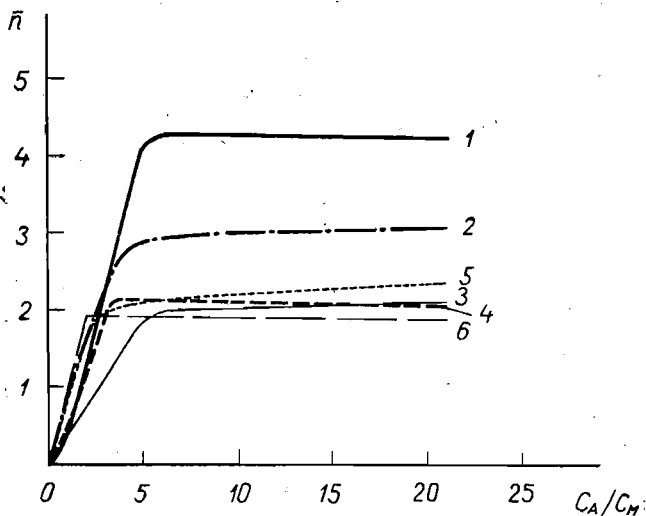


Рис. 1. Функции образования дитиобензоатов в зависимости от избытка лиганда в растворе:

1 — Co^{2+} (рН 3,6); 2 — Fe^{3+} (рН 3,6); 3 — Zn^{2+} (рН 7,9);
4 — Ni^{2+} (рН 3,6); 5 — Ni^{2+} (рН 9,1); 6 — Cu^{2+} (рН 9,2).

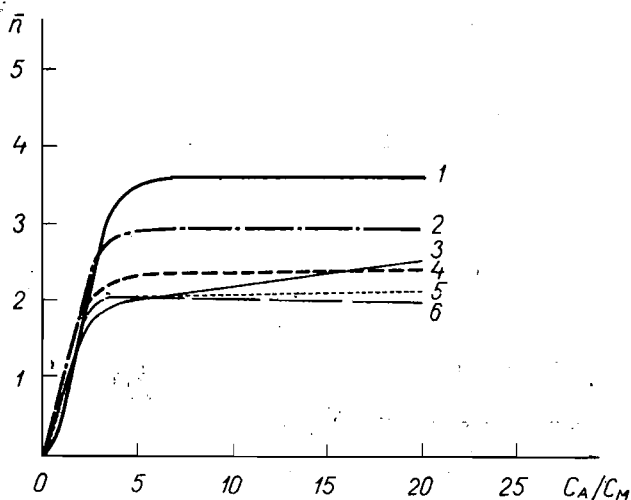


Рис. 2. Функции образования *n*-метилдитиобензоатов в зависимости от избытка лиганда в растворе:

1 — Co^{2+} (рН 4,1); 2 — Fe^{3+} (рН 4,1); 3 — Zn^{2+} (рН 8,0);
4 — Ni^{2+} (рН 3,9); 5 — Ni^{2+} (рН 9,1); 6 — Cu^{2+} (рН 9,2).

Из кривых образования можно делать и некоторые выводы об устойчивости комплексных соединений. В случае очень устойчивого комплекса n принимает постоянное значение уже при весьма небольшом избытке лиганда, а в случае нестойкого комплекса — только при большом избытке лиганда. Из комплексов типа MA_2 наиболее устойчивыми являются комплексы меди, менее устойчивы комплексы никеля, а устойчивость комплексов цинка еще ниже. Комплексы трехвалентного железа, судя по кривым образования, весьма устойчивы.

Рассмотренный метод вычисления функций образования, исходя из результатов измерения экстинкции водной фазы в присутствии и

в отсутствие ионов металла (после экстракции комплексов органическими растворителями), можно применять только при таких значениях рН водной фазы, при которых лиганд полностью остается в водной фазе в виде аниона. При низких значениях рН лиганд полностью экстрагируется органическим растворителем в виде кислоты. В таких случаях

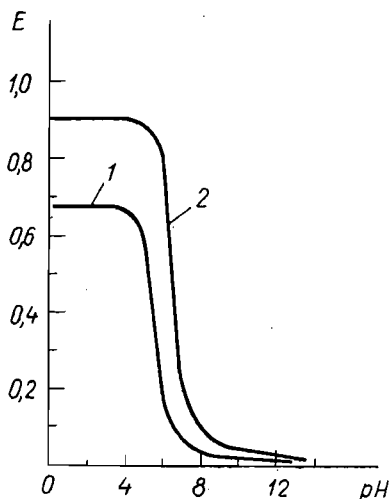


Рис. 3. рН-Интервалы экстракции дитиобензойной и *p*-метилдитиобензойной кислот хлороформом:

1 — дитиобензойная кислота;
2 — *p*-метилдитиобензойная кислота.

расчеты можно осуществлять после измерения экстинкции реэкстрактов, полученных в результате обработки органического слоя раствором щелочи или буры (при этом лиганд в виде аниона переходит в водный слой). В области же рН, когда лиганд только частично экстрагируется органическим растворителем, вычисление функции образования сильно осложняется.

Для нахождения пределов рН, при которых лиганд либо практически полностью остается в водной фазе, либо практически полностью переходит в органическую фазу, необходимо снять интервалы рН экстракции дитиобензойной и *p*-метилдитиобензойной кислот. Для нахождения интервалов рН экстракции мы пользовались следующей методикой. К 25 мл буферного раствора с соответствующим рН прибавляют 1 мл 10^{-3} М раствора реагента в виде тетраэтиламмониевой соли, 5 мл хлороформа, интенсивно встряхивают в течение 2 мин, потом отделяют хлороформенный слой и измеряют его экстинкцию на фильтрофотометре ФЭК-56 в 5-миллиметровой кювете при 313 нм. Полученные результаты представлены на рис. 3.

ВЫВОДЫ

1. Метод прямого расчета функции образования по формуле $\bar{n} = \frac{c_A - [A]}{c_M}$ применен для исследования внутрикомплексных соединений дитиобензойной и *p*-метилдитиобензойной кислот с ионами Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} .

2. Полученные результаты показывают, что Ni^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} реагируют с обоими реагентами в отношении 1 : 2, Fe^{3+} — 1 : 3, а в случае Co^{2+} вопрос окончательно не выяснен.

Латвийский государственный университет им. П. Стучки

INVESTIGATION OF THE DITHIOBENZOIC ACID AND ITS DERIVATIVES

IV. Determination of the Bjerrum's functions of dithiobenzoates and *p*-methyldithiobenzoates

J. Skriverelis, E. Jansons, A. Ābeltiņa, R. Lazdiņa

SUMMARY

1. The method of direct calculation of the Bjerrum's function (according to $\bar{n} = \frac{c_A - [A]}{c_M}$) has been used for the investigation of chelate compounds of dithiobenzoic and *p*-methyldithiobenzoic acids with Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , and Zn^{2+} ions.

2. The obtained results show, that Ni^{2+} , Cu^{2+} , and Zn^{2+} react with both reagents in the ratio 1 : 2, Fe^{3+} — 1 : 3, but in the case of Co^{2+} the question is not yet settled.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Бабко. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах. Киев, Изд-во АН УССР, 1955.
2. Г. Л. Шлефер. Комплексообразование в растворах. М.—Л., «Химия», 1964.
3. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений. (Под ред. В. М. Вдовенко.) М.—Л., «Химия», 1964.
4. Ф. Россоти, Х. Россоти. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. М., «Мир», 1965.
5. Я. Бьеррум. Образование аминов металлов в водном растворе. М., ИЛ, 1961.

В. К. Берзиня, Э. Ю. Янсон, В. А. Седола

ПРИМЕНЕНИЕ ГАЛОГЕН- И МЕТИЛПРОИЗВОДНЫХ 8-МЕРКАПТОХИНОЛИНА ДЛЯ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ

Для спектрофотометрического определения малых количеств элементов в последние годы широко применяются 8-меркаптохинолин и его производные. Однако 8-меркаптохинолин можно использовать и для амперометрических определений металлов [1]. Цель настоящей работы — выяснение возможностей амперометрического определения малых количеств некоторых металлов с помощью галоген- и метилпроизводных 8-меркаптохинолина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для титрования применялась обычная аппаратура амперометрического анализа. Платиновый электрод длиной в 7 мм перед каждым определением очищался погружением в теплую азотную кислоту (1:1). Сила тока измерялась милливольтмикроамперметром марки М198/2. Титрование проводилось в пределах потенциала от +0,8 в до +1,0 в по отношению к насыщенному каломельному электроду. Раствор реагента прибавлялся к титруемому раствору с помощью одномолилитровой микробюретки. Точность отсчета объема на бюретке $\pm 0,002$ мл. Значения силы тока отмечались через 30 сек после прибавления очередной порции раствора реагента.

Исследовалась возможность применения следующих реагентов: 4-метил-8-меркаптохинолина, 3-бром-8-меркаптохинолина, 5-хлор-, 5-бром- и 5-йод-8-меркаптохинолина. Синтез этих веществ осуществлялся по методам, описанным в литературе [2—5]. Для амперометрического титрования применялись санти- и миллимолярные свежеприготовленные сернистые растворы реагентов, в некоторых случаях — этанольные растворы той же концентрации. Точная концентрация этих растворов определялась титрованием стандартных растворов нитрата ртути или сульфата меди.

Стандартные растворы солей металлов готовились растворением следующих веществ со степенью чистоты х.ч.: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, AgNO_3 , $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Раствор золотохлористоводородной кислоты готовился растворением золотой фольги в царской водке. Концентрация растворов проверялась обычными методами определения соответствующих металлов. Растворы готовились децимолярными, а для амперометрического титрования разбавлялись до концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ М, $2 \cdot 10^{-4}$ М и $1 \cdot 10^{-4}$ М.

Для выбора потенциала, при котором проводилось амперометрическое титрование, были сняты вольтамперные кривые растворов реагентов. На этих кривых имеется хорошо выраженная область постоянного диффузионного тока, пределы которой в зависимости от концентрации растворов реагентов колеблются от +0,7 в до +1,2 в (по отношению к насыщенному каломельному электроду). В этой области потенциалов

сила диффузионного тока пропорциональна концентрации реагентов в широком интервале концентраций. На рис. 1 приведены вольтамперные кривые раствора 5-бром-8-меркаптохинолина, а на рис. 2 — зависимость диффузионного тока от концентрации того же реагента.

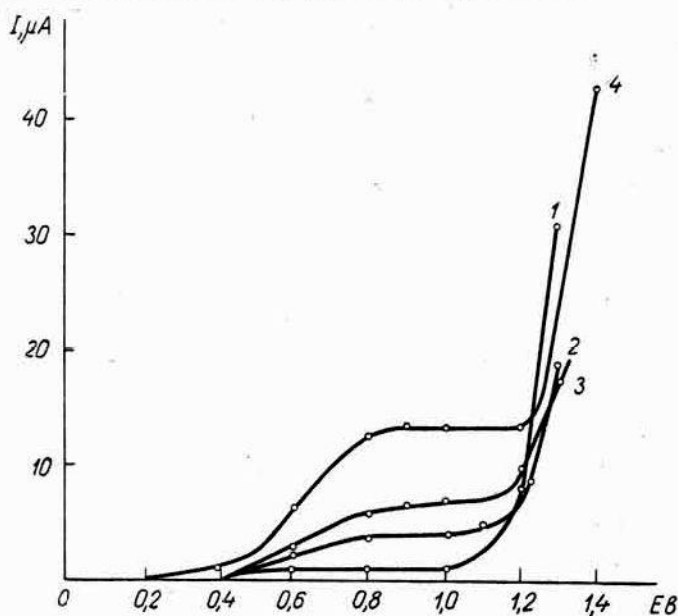


Рис. 1. Вольтамперные кривые раствора 5-бром-8-меркаптохинолина:

1 — фоновый раствор 6 н. H_2SO_4 ; 2 — $0,5 \cdot 10^{-4}$ М раствор реагента; 3 — $1,0 \cdot 10^{-4}$ М раствор реагента; 4 — $2,0 \cdot 10^{-4}$ М раствор реагента.

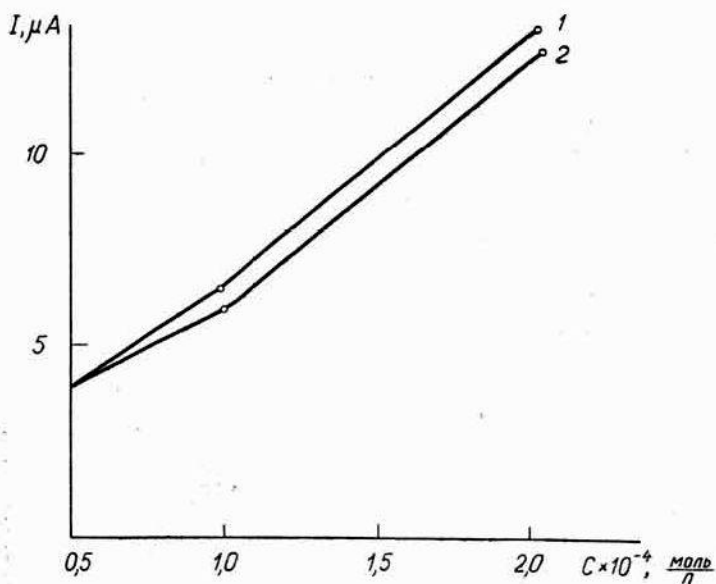
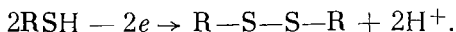


Рис. 2. Зависимость силы диффузионного тока от концентрации раствора 5-бром-8-меркаптохинолина. Фон 6 н. H_2SO_4 .

1 — при потенциале от +0,8 до +1,0 в; 2 — при потенциале +0,7 в.

Окисление реагентов на платиновом микроэлектроде изучалось микроулонометрическим методом [1]. При этом было установлено, что во всех случаях молекула реагента теряет один электрон:



Состав комплексных соединений, образуемых ионами металлов с реагентами, был изучен амперометрическим методом (за исключением комплексов с 5-йод-8-меркаптохинолином). Полученные результаты совпадают с литературными данными [6, 7].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Галогенпроизводные 8-меркаптохинолина малорастворимы в воде и в разбавленных кислотах, поэтому для амперометрического титрования необходимо пользоваться либо этанольными растворами, либо растворами этих реагентов в 6 н. серной кислоте. Поэтому 3-бром-8-меркаптохинолин, 5-хлор-, 5-бром- и 5-йод-8-меркаптохинолины могут быть использованы для амперометрического определения только таких ионов металлов, которые образуют с этими реагентами комплексы, устойчивые в сильноокислой среде (Ag^+ , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Cu^{2+} , Au^{3+} , MoO_2^{2+}). Метилпроизводное же хорошо растворимо в воде и в разбавленных кислотах, и поэтому оно может быть использовано для определения и таких металлов, ионы которых образуют менее устойчивые комплексы.

Недостатком всех изученных реагентов является их низкая устойчивость в сильно разбавленных растворах, обусловленная окислением кислородом воздуха до белых не растворимых в воде дисульфидов. Особенно быстро окисление протекает в растворах 5-йод-8-меркаптохинолина. По этой причине, а также вследствие того, что 5-йод-8-меркаптохинолин трудно растворяется даже в 6 н. серной кислоте, это вещество как реагент для амперометрического титрования более подробно не исследовалось.

Из остальных реагентов в разбавленных растворах наименее устойчив 4-метил-8-меркаптохинолин. При этом устойчивость увеличивается с повышением кислотности раствора. Этанольные растворы сохраняются лучше, чем водные. Устойчивость растворов реагентов можно также увеличить, освободив их от растворенного кислорода путем полчасового продувания через раствор азота. На рис. 3 приведены данные, иллюстрирующие вышесказанное в случае миллимолярного раствора 5-бром-8-меркаптохинолина.

Кривые титрования после достижения точки эквивалентности имеют резкий подъем. На рис. 4 приведена кривая титрования раствора двухвалентной меди раствором 5-бром-8-меркаптохинолина. В некоторых случаях в начале титрования наблюдается небольшой подъем (титрование шестивалентного молибдена 4-метил-8-меркаптохинолином, серебра — 5-йод-8-меркаптохинолином). На рис. 5 показана такая кривая титрования. Такой вид кривой, по-видимому, следует объяснить тем, что образовавшееся комплексное соединение неустойчиво. Окислением свободных молекул реагента вызван подъем на кривой титрования.

В качестве фона при титровании ионов Ag^+ , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Au^{3+} галогенопроизводными 8-меркаптохинолина пользуются растворами кислот: серной кислоты от 6 н. до 0,1 н., азотной кислоты от 1 н. до 0,1 н., 2 н. уксусной кислоты и растворами соляной кислоты от 2 н. до 0,2 н. (в последнем случае — за исключением титрования ионов серебра). Титро-

вание же ионов меди и шестивалентного молибдена этими реагентами производится в менее кислой среде в растворах серной кислоты от 2 н. до 0,1 н. для ионов меди и от 1 н. до 0,1 н. для молибдена.

Титрование вышеперечисленных ионов металлов метилпроизводным 8-меркаптохинолина проводят в менее кислой среде. В качестве фона в этом случае применяют различные буферные растворы: $\text{KCl}-\text{HCl}$, ацетатные, янтарнокислые, а также 1 н., 0,5 н. и 0,1 н. растворы серной кислоты и 0,5 н. и 0,2 н. растворы соляной кислоты.

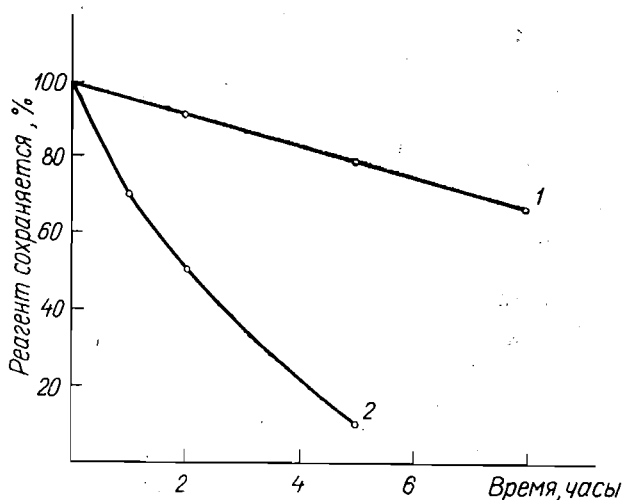


Рис. 3. Влияние пропускания азота на устойчивость 0,001 М сернокислых растворов 5-бром-8-меркаптохинолина:

1 — через раствор пропускается азот в течение 30 мин; 2 — через раствор азот не пропускается.

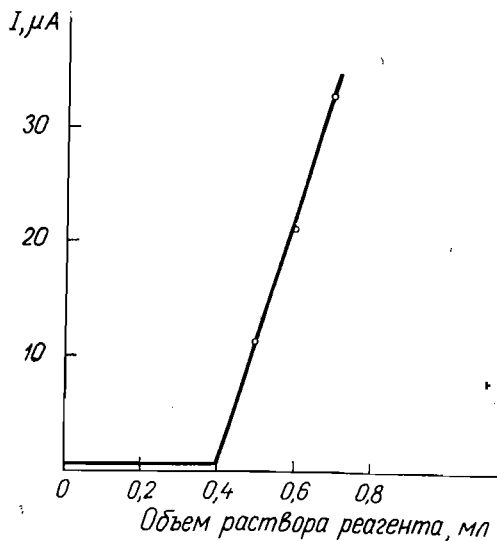


Рис. 4. Кривая амперометрического титрования 2 мл 0,001 М раствора Cu^{2+} 0,01 М раствором 5-бром-8-меркаптохинолина. Фон 1 н. H_2SO_4 .

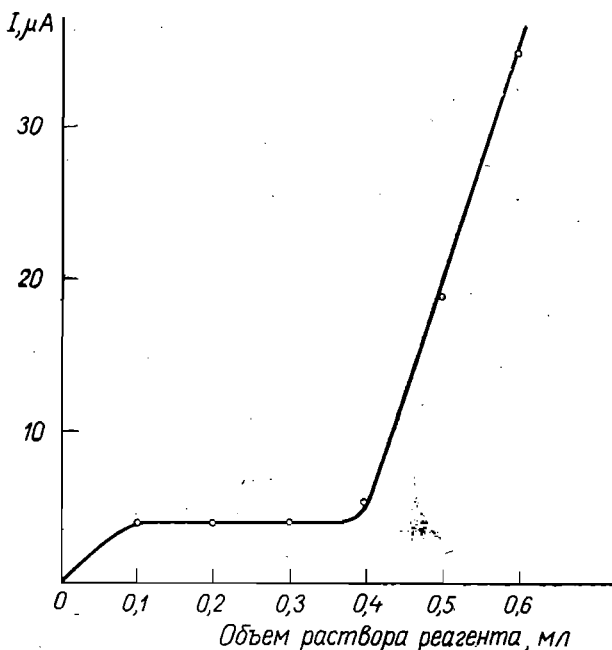


Рис. 5. Кривая амперометрического титрования 2 мл 0,001 М раствора Мо (VI) 0,01 М раствором 5-бром-8-меркаптохинолина. Фон 0,5 н. H₂SO₄.

Результаты амперометрических титрований хорошо воспроизводимы. Так, например, при титровании 0,2147 мг серебра 5-бром-8-меркаптохинолином максимальная относительная погрешность 10 титрований ±2,12%, а средняя квадратичная погрешность ±0,00176.

Разработанным методом амперометрического титрования можно определять весьма малые количества металлов. Так, например, 5-бром-8-меркаптохинолином можно определять серебро и ртуть даже при их концентрациях 5,4 мкг и 3,5 мкг в 20 мл соответственно. Итак, самым подходящим для определения малых количеств металлов является именно этот реагент. Результаты определения малых количеств серебра в растворах, не содержащих примесей, приведены в табл. 1.

Изучение влияния посторонних ионов показало, что амперометрическому титрованию 4-метил-8-меркаптохинолином, 3-бром-8-меркаптохинолином, 5-хлор- и 5-бром-8-меркаптохинолином не мешает присут-

Таблица 1

Определение малых количеств серебра 5-бром-8-меркаптохинолином и 4-метил-8-меркаптохинолином

Взято Ag, мг	5-Бром-8-меркаптохинолин			4-Метил-8-меркаптохинолин		
	среда	найдено Ag, мг	погрешность, %	среда	найдено Ag, мг	погрешность, %
0,0054	2 н. СН ₃ COOH	0,0052	−4,0	ацетатный буфер pH=5,4	0,0050	−7,0
0,0109	1 н. H ₂ SO ₄	0,0112	+2,7	0,1 н. H ₂ SO ₄	0,0107	−2,0
0,0218	1 н. H ₂ SO ₄	0,0217	−0,5	0,1 н. H ₂ SO ₄	0,0213	−2,3
0,0327	1 н. H ₂ SO ₄	0,032	±0,0	0,1 н. H ₂ SO ₄	0,0332	+1,6
0,0545	1 н. H ₂ SO ₄	0,0540	−1,1	0,1 н. H ₂ SO ₄	0,0545	±0,0

ствии больших количеств ионов щелочных и щелочноземельных металлов, а также Mg^{2+} , Al^{3+} , Zr^{4+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} .

Допустимые концентрации посторонних ионов обычно несколько больше в случае пользования раствором галогенопроизводных 8-меркаптохинолина, в частности 5-бром-8-меркаптохинолина. Так, например, амперометрическое определение палладия этим реагентом возможно в присутствии 12000-кратного количества двухвалентного марганца. Однако необходимо отметить, что в некоторых случаях 4-метил-8-меркаптохинолин является более селективным реагентом. Так, например, 4-метил-8-меркаптохинолином можно определить медь в присутствии 4000-кратного количества цинка, 8-кратного количества кадмия и 3-кратного количества ртути, в то время как в случае 5-бром-8-меркаптохинолина допустимо лишь присутствие 79-кратного количества цинка, 5-кратного количества кадмия, а ртуть мешает определению. Определению палладия не мешает 11-кратное количество платины и 3-кратное количество ртути (4-метил-8-меркаптохинолином). В случае 5-бром-8-меркаптохинолина ртуть мешает, платина допустима в 3-кратном количестве. Результаты определений 0,1270 мг Cu 4-метил-8-меркаптохинолином и 5-бром-8-меркаптохинолином в присутствии посторонних элементов приведены в табл. 2 и 3.

Таблица 2

Определение 0,1270 мг Cu 4-метил-8-меркаптохинолином
в присутствии посторонних элементов

Среда	Посторонний элемент	Количество, мг	Отношение Cu, мг	Найдено Cu, мг	Погрешность, %
0,5 н. H_2SO_4	K^+	400	1 : 3144	0,1302	+2,5
"	Na^+	500	1 : 3930	0,1308	+3,0
0,2 н. HCl	Ca^{2+}	250	1 : 1969	0,1281	+0,9
"	Sr^{2+}	250	1 : 1969	0,1260	-0,8
"	Ba^{2+}	250	1 : 1969	0,1293	+1,8
0,5 н. H_2SO_4	Mg^{2+}	500	1 : 3930	0,1289	+1,5
"	Al^{3+}	74	1 : 583	0,1270	+0,0
"	Zr^{4+}	210	1 : 1655	0,1288	+1,4
"	Ti^{4+}	105	1 : 827	0,1219	-4,0
"	Zn^{2+}	500	1 : 3930	0,1306	+2,8
"	Cd^{2+}	1	1 : 8	0,1230	-3,0
"	Pb^{2+}	200	1 : 1575	0,1232	+1,6
"	Cu^{2+}	200	1 : 1575	0,1291	+1,6
"	Mn^{2+}	500	1 : 3930	0,1289	+1,5
"	Fe^{3+}	2,5	1 : 20	0,1284	+1,1
"	Pt^{4+}	0,1950	1 : 1,5	0,1295	+2,0
"	W^{VI}	6,84	1 : 15	0,1285	+1,2
"	Co^{2+}	200	1 : 1575	0,1321	+4,0
"	Ni^{2+}	100	1 : 788	0,1327	+4,5
"	Ag^+	1,073	1 : 8	0,1321	+4,0*
0,2 н. HCl	Hg^{2+}	0,3478	1 : 3	0,1384	+1,1

* Ag^+ — осаждают 1 мл 1%-ного раствора NaCl.

Амперометрическое титрование исследованными реагентами возможно также в присутствии некоторых малорастворимых веществ, например $PbSO_4$, $AgCl$ и Hg_2Cl_2 .

Галоген- и метилпроизводные 8-меркаптохинолина перспективны для определения малых количеств меди, серебра и других металлов в разных породах и сплавах.

Таблица 3

Определение 0,1270 мг Cu 5-бром-8-меркаптохинолином в присутствии
посторонних элементов

Среда	Посторонний элемент	Количество, мг	Отношение Cu/Ме	Найдено Cu, мг	Погрешность, %
1 н. H ₂ SO ₄	K ⁺	500	1 : 3930	0,1270	± 0,0
„	Na ⁺	500	1 : 3930	0,1270	± 0,0
0,2 н. HCl	Ca ²⁺	750	1 : 5900	0,1249	-1,7
„	Sr ²⁺	500	1 : 3930	0,1206	-3,3
„	Ba ²⁺	500	1 : 1291	0,1291	+1,7
1 н. H ₂ SO ₄	Mg ²⁺	500	1 : 3930	0,1313	+3,4
„	Al ³⁺	370	1 : 2910	0,1270	± 0,0
„	Ti ^{IV}	200	1 : 1576	0,1331	+4,8
„	Zr ^{IV}	350	1 : 2760	0,1253	-1,3
„	Zn ²⁺	10	1 : 79	0,1308	+3,0
„	Cd ²⁺	0,635	1 : 5	0,1327	+4,5
„	Pb ²⁺	200	1 : 1575	0,1308	+3,0
„	Cr ³⁺	750	1 : 5900	0,1270	-1,7
„	Mn ²⁺	750	1 : 5900	0,1229	-3,2
„	Co ²⁺	200	1 : 1575	0,1287	+1,3
„	Ni ²⁺	1500	1 : 1180	0,1253	-1,3
„	Fe ³⁺	2,5	1 : 20	0,1287	+1,3
„	W ^{VI}	0,184	1 : 1,5	0,1300	+2,4
„	UO ₂ ²⁺	500	1 : 3930	0,1317	+3,7
„	Ag ⁺	2,146	1 : 17	0,1240	-2,4*
„	Rh ^{III}	6,35	1 : 50	0,1299	+2,3
„	Hg ₂ ²⁺	1,06	1 : 8	0,1321	+4,0**

* Ag⁺ — осаждают 1 мл 1%-ного раствора NaCl.

** Hg₂²⁺ — осаждают 0,5 мл 1%-ного раствора NaCl.

ВЫВОДЫ

1. Изучена возможность применения 4-метил-8-меркаптохинолина, 3-бром-8-меркаптохинолина, 5-бром- и 5-хлор-8-меркаптохинолина для амперометрического определения одновалентного серебра, двухвалентной ртути, двухвалентного палладия, трехвалентного золота, двухвалентной меди и шестивалентного молибдена.

2. Вследствие малой растворимости галогенпроизводных 8-меркаптохинолина в воде и в разбавленных кислотах определение перечисленных металлов этими реагентами возможно только в весьма кислой среде. 4-Метил-8-меркаптохинолин пригоден и для работы в нейтральной и слабощелочной среде.

3. Метод амперометрического титрования позволяет определять весьма малые количества перечисленных металлов. Так, например, 5-бром-8-меркаптохинолином можно определять серебро и ртуть еще при концентрациях 0,27 и 0,18 мг/л, соответственно. По устойчивости разбавленных растворов метилпроизводное уступает галогенпроизводным. Поэтому последние, особенно 5-бром-8-меркаптохинолин, более подходят для определения малых количеств металлов.

4. Изучено влияние посторонних ионов различных элементов на амперометрическое определение вышеперечисленных металлов. Допу-

стимые концентрации посторонних ионов, как правило, выше в случае 5-бром-8-меркаптохинолина, что является преимуществом этого реагента.

*Латвийский государственный
университет им. П. Стучки*

DIE ANWENDUNG VON HALOGEN- UND METHYLDERIVATEN DES 8-MERCAPTOCHINOLINS ZUR AMPEROMETRISCHEN BESTIMMUNG EINIGER METALLE

ZUSAMMENFASSUNG

V. Bērziņa, E. Jansons, V. Sedola

Es wurde eine amperometrische Titrationsmethode zur Bestimmung von Silber (I), Quecksilber (II), Palladium (II), Gold (III), Kupfer (II) und Molybdän (VI) mit 4-Methyl-8-mercaptochinolin, 5-Brom- und 5-Chlor-8-mercaptochinolin ausgearbeitet. Da die Halogenderivate des 8-Mercaptochinolins in Wasser und verdünnten Säuren schwerlöslich sind, so ist die Bestimmung der genannten Metalle mit diesen Reagenzien nur in überaus saurem Medium möglich. 4-Methyl-8-mercaptochinolin ist in Wasser leichtlöslich und kann auch in neutralem und schwachalkalischem Medium gebraucht werden. Die amperometrische Titrationsmethode eignet sich zur Bestimmung kleiner Mengen der genannten Metalle. So kann man mittels des Reagens 5-Brom-8-mercaptochinolin Silber und Quecksilber in Konzentrationen von 0,27 mg pro Liter und 0,18 mg pro Liter dementsprechend bestimmen. Da die Beständigkeit stark verdünnter Lösungen des Reagens 5-Brom-8-mercaptochinolin größer ist als die Beständigkeit der anderen Reagenzien, kann man 5-Brom-8-mercaptochinolin besonders zur Bestimmung kleiner Mengen Metalle empfehlen.

Die amperometrische Bestimmung von genannten Metallen ist bei Anwesenheit von großen Mengen Salze anderer Kationen möglich.

Auch hier hat 5-Brom-8-mercaptochinolin seine Vorteile.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Супрунович. Диссертация. Днепропетровск, 1963.
2. Ю. А. Банковский, З. В. Мисуловина, Я. А. Цируле, А. Ф. Иевиньш. — Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1962, № 1, 135.
3. Л. А. Федотова, Ю. А. Банковский, З. В. Мисуловина, Н. И. Поправска. — Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1963, № 1, 91.
4. Ю. А. Банковский, Е. М. Шварц, А. Ф. Иевиньш. — Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1958, № 2, 115.
5. Ю. А. Банковский, Д. Э. Зарума, А. Ф. Иевиньш. — Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1963, № 1, 100.
6. Д. Э. Зарума. Исследование 5-бром-8-меркаптохинолина и 3-бром-8-меркаптохинолина и их внутрикмоплексных солей. Диссертация. Рига, 1966.
7. Я. А. Цируле. Исследование галогенпроизводных 8-меркаптохинолина. Диссертация. Рига, 1964.

А. А. Ансит, Э. Ю. Янсон, Е. Э. Адияне

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЦИКЛОГЕКСАНДИТИОКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Циклогександитиокарбонвая кислота впервые синтезирована Бостом и Вильямсом в 1930 году [1]. Ими была получена также серебряная соль этой кислоты, представляющая собой кирпично-красное вещество. Однако сведений о более подробных исследованиях циклогександитиокарбонвой кислоты и ее солей до сих пор в литературе нет. Тем не менее в последнее время начинают появляться статьи об использовании некоторых дитиокарбонвых кислот в качестве аналитических реагентов [2—5]. Это вызвало необходимость изучить циклогександитиокарбонвую кислоту и ее внутрикомплексные соединения с этой точки зрения.

ЦИКЛОГЕКСАНДИТИОКАРБОНОВАЯ КИСЛОТА (ЦГДК) И ЕЕ СОЛИ

Циклогександитиокарбонвая кислота была синтезирована по описанному в литературе методу [1], основывающемуся на реакции соединений Гриньяра с сероуглеродом. Натриевая соль ее в щелочных водных растворах весьма неустойчива и быстро окисляется.

Качественные реакции, проделанные по ранее описанной методике [3], показали, что натриевая соль реагирует с ионами таких металлов, которые способны к образованию не растворимых в воде сульфидов. Так, например, не растворимые в воде, но хорошо экстрагируемые хлороформом внутрикомплексные соли образуют со следующими ионами: Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mo (VI), V^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ , Hg_2^{2+} .

В растворе четыреххлористого углерода ЦГДК устойчива не менее одного месяца, что было установлено по повторным измерениям оптической плотности раствора. Спектры поглощения таких растворов имеют один максимум при 297 μm .

Попытки получить в твердом виде натриевую, цинковую, бариевую, тетраметиламмониевую и тетраэтиламмониевую соли циклогександитиокарбонвой кислоты не увенчались успехом. Однако в кристаллическом виде была получена тетрафениларсониевая соль, которая использовалась в качестве реагента.

ТЕТРАФЕНИЛАРСОНИЕВАЯ СОЛЬ ЦИКЛОГЕКСАНДИТИОКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ (ТФАЦД)

Качественные реакции ТФАЦД с ионами металлов были изучены по следующей методике.

В две пробирки с шлифованными пробками наливают по 2 ml 10^{-2} М хлороформного раствора ТФАЦД, затем в одну из них 1 ml

10^{-3} М раствора соли металла и, наконец, в обе — по 4 мл буферного раствора с рН 0; рН 5 или рН 10. Обе пробирки энергично встряхивают в течение одной минуты и после отстаивания сравнивают окраску хлороформного слоя в обеих пробирках. Изменение окраски свидетельствует о том, что между ионом металла и реагентом протекала реакция.

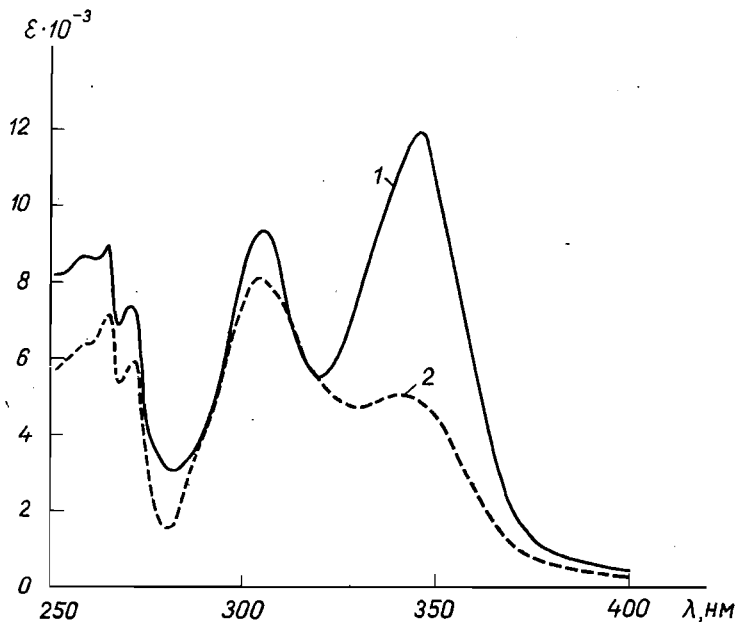


Рис. 1. Спектры поглощения в растворе хлороформа: 1 — непосредственно после растворения ТФАЦД в хлороформе; 2 — раствор ТФАЦД в хлороформе через 4 ч.

Таким образом, было установлено, что при рН 0 реагент реагирует с Mo (VI) , V^{3+} , Ag^+ , Se (IV) , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Pd^{2+} и Rh (III) . При рН 5 реакции протекают с ионами Cu^{2+} , In^{3+} , Pd^{2+} , Rh (III) , при рН 10 — с Pd^{2+} и Rh (III) . ТФАЦД не реагирует с такими металлами, как W (VI) , Co^{2+} , Ga^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{4+} , Sn^{2+} , Cd^{2+} , V (V) , Mn^{2+} , Tl^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} , Pt (IV) , Ir (IV) . Таким образом, этот реагент действует более избирательно, чем, например, дитиобензойная или дитионафтойная кислоты, [2, 3].

Спектры поглощения $1 \cdot 10^{-4}$ М раствора ТФАЦД в хлороформе были сняты на спектрофотометре СФ-4А (кюветы толщиной 1 см). Значения рН водной фазы измерялись стеклянным электродом с помощью рН-метра ЛПУ-01. Спектры поглощения приведены на рис. 1.

Спектр поглощения ТФАЦД не идентичен спектру поглощения самой кислоты. Максимум поглощения кислоты претерпел bathochromic shift и находится при 306 нм. Кроме того, в спектре соли имеется хорошо выраженный максимум поглощения при 345 нм, который со временем исчезает. Максимумы поглощения в области длин волн от 250 до 273 нм, по всей вероятности, присущи тетрафениларсониевому иону.

Для выяснения экстракции реагента в водную фазу и реэкстракции в органическую фазу были проведены опыты в интервале от 8 н. НСl до рН 12 и установлена зависимость оптической плотности хлороформного экстракта от водной фазы.

Методика эксперимента была следующей: к 5 мл 10^{-4} М хлороформного раствора ТФАЦД добавляют 10 мл буферного раствора. После встряхивания в течение 5 мин хлороформный слой отделяют от водного и измеряют оптическую плотность хлороформного слоя на фотоэлектроколориметре ФЭК-56 при 313 нм и $l=1$ см относительно хлороформа.

При экстракции в 8 н. HCl экстракт имеет самую высокую оптическую плотность, затем она постепенно уменьшается на 13% и в интервале от 4 н. HCl до pH 1 остается постоянной. Затем оптическая плотность вновь уменьшается на 15% и, начиная от pH 4 до pH 12, остается неизменной. Эти опыты показывают, что экстракция ТФАЦД в водную фазу незначительна. Для выяснения форм ТФАЦД были сняты УФС хлороформных экстрактов после реэкстракции с водной фазы при характерных кислотностях.

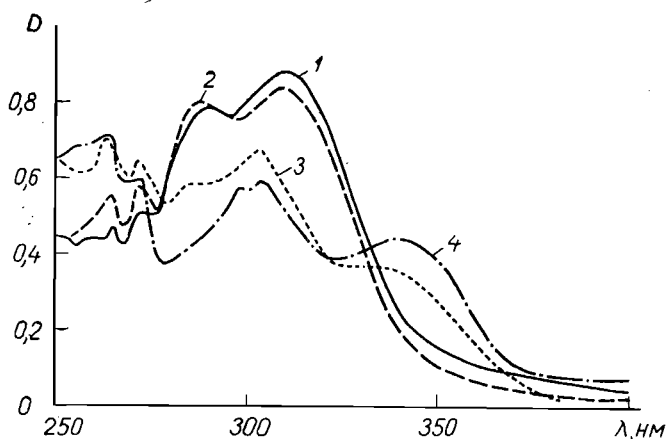


Рис. 2. УФС хлороформных экстрактов ТФАЦД в зависимости от кислотности водной среды:

1 — 8 н. HCl; 2 — 3 н. HCl; 3 — pH 1; 4 — pH 5,0.

Из рис. 2 (кривые 1, 2) видно, что характерные 2 максимума ТФАЦД сохраняются, только они сдвинуты гипсохромно. Вероятно, в данном случае УФС складываются из УФС циклогександитиокарбонной кислоты, из спектров ТФАЦД и хлорида тетрафениларсония, которые могут образоваться на границе разделов фаз между кислой водной средой и хлороформом. Расположения максимумов УФС в интервале от 250 до 273 нм не изменяются (см. рис. 1 и 2). Кривые 3 и 4 на рис. 2 показывают, что при экстракции в соответствующих водных средах с ТФАЦД существенных изменений не происходит.

ЭКСТРАКЦИОННО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕДИ (II), МОЛИБДЕНА (V), ВИСМУТА (III), ПАЛЛАДИЯ (II) С ТФАЦД

Комплексообразование изучали методом изомолярных серий и серий растворов с постоянной концентрацией иона-комплексообразователя и переменной концентрацией комплексообразующего вещества. Избыток реагента находили по кривым молярных отношений с постоянной концентрацией металла. Концентрацию ТФАЦД меняли путем разбавления исходного раствора до 5 мл х.ч. хлороформом.

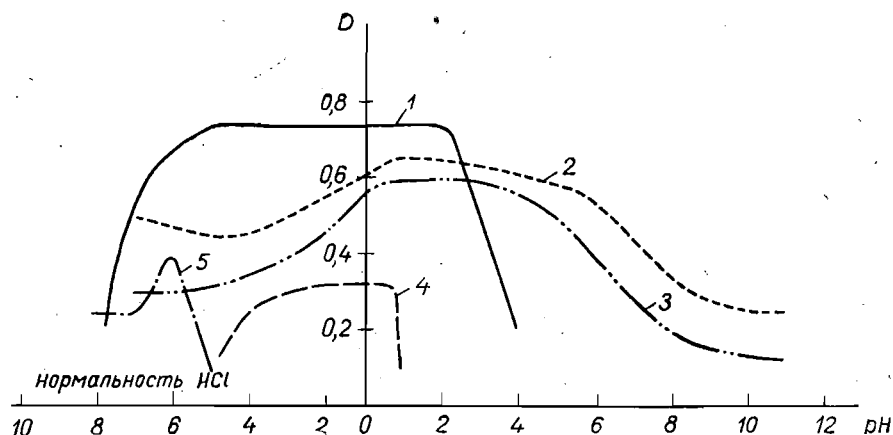


Рис. 3. Зависимость экстракции внутрикомплексных солей циклогександитиокарбонной кислоты от кислотности водной фазы:

1 — медь (II), λ_{400} ; $C_{\text{реак}} = 5 \cdot 10^{-3}$ М; $C_{\text{мет}} = 10^{-3}$ М; $l = 1,0$ см; 2 — палладий (II), λ_{400} ; $C_{\text{реак}} = 5 \cdot 10^{-3}$ М; $C_{\text{мет}} = 10^{-3}$ М; $l = 1,0$ см; 3 — палладий (II), λ_{400} ; $C_{\text{реак}} = 5 \cdot 10^{-3}$ М; $C_{\text{мет}} = 10^{-3}$ М; $l = 1,0$ см; 4 — висмут (III), λ_{400} ; $C_{\text{реак}} = 5 \cdot 10^{-3}$ М; $C_{\text{мет}} = 2 \cdot 10^{-4}$ М; $l = 0,5$ см. 5 — молибден (V), λ_{400} ; $C_{\text{реак}} = 5 \cdot 10^{-3}$ М; $C_{\text{мет}} = 4 \cdot 10^{-3}$ М; $l = 0,5$ см.

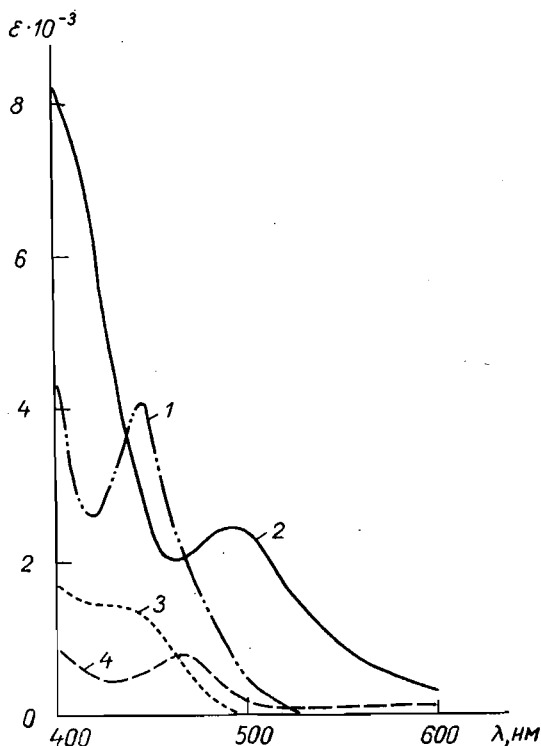


Рис. 4. Спектры поглощения внутрикомплексных солей циклогександитиокарбонной кислоты:

1 — палладий (II), рН 3,0; 2 — медь (II), рН 0; 3 — висмут (III), рН 0; 4 — молибден (V), 6 н. HCl.

Все экстракционно-фотометрические исследования проводились по следующей методике.

К 5 мл хлороформного раствора ТФАЦД добавляли 1 мл раствора соли металла, затем 10 мл буферного раствора. Таким же образом была приготовлена «нулевая смесь». После 5 мин встряхивания отделили хлороформный экстракт и измерили оптическую плотность на фотоэлектроколориметре ФЭК-56 в кюветах $l = 1$ см относительно экстракта из «холостого опыта».

Интервалы экстракции внутрикомплексных солей циклогександитиокарбонной кислоты показаны на рис. 3, а спектры поглощения — на рис. 4.

Наибольший молярный коэффициент погашения и наиболее широкий интервал экстракции имеют комплексные соединения меди (II), затем палладия (II), висмута (III) и молибдена (V).

То обстоятельство, что интервал экстракции комплексного соединения палладия находится в области рН, в которой другие металлы

с ТФАЦД не реагируют, было использовано для разработки селективного экстракционно-фотометрического метода определения малых количеств палладия.

Методами молярных отношений и изомолярных серий при 440 нм и pH 3,0 установлено (рис. 5), что палладий взаимодействует с ТФАЦД в отношениях 1 : 4.

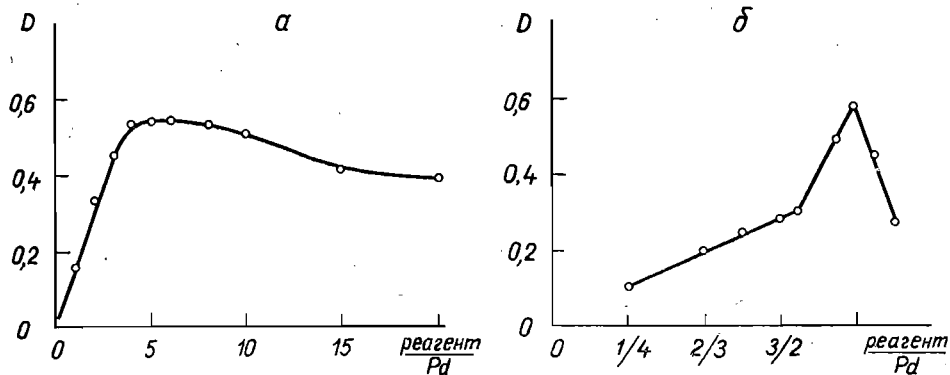


Рис. 5. а — определение соотношения палладия к реагенту методом молярных отношений; б — молярные отношения компонентов при взаимодействии палладия с реагентом по методу Остромысленского—Жоба.

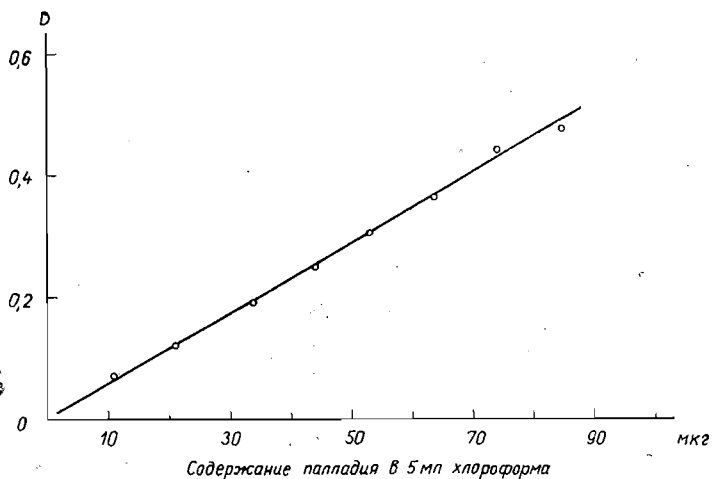


Рис. 6. Зависимость оптической плотности хлороформного раствора соли палладия циклогександитиокарбоневой кислоты от его концентраций при λ_{436} , pH 2,0.

Из рис. 6 видно, что закон Бера при 436 нм и pH 2,0 соблюдается при концентрации палладия в экстракте в пределах от 10 до 70 мкг на 5 мл .

В таблице представлены допустимые количества посторонних элементов при фотометрическом определении палладия ТФАЦД. Отклонения оптической плотности при этом не превышают $\pm 5\%$.

Определение палладия в присутствии различных элементов

Элемент	В виде какого соединения введен	Отношение
V (V)	NH_4VO_3	78 : 1
Zn (II)	ZnCl_2	140 : 1
Sn (IV)	SnCl_4	30 : 1
Co (II)	CoCl_2	78 : 1
Fe (III)	$\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$	7000 : 1
Pt (IV)	$\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$	6500 : 1
Ir (IV)	$(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$	70 : 1

ВЫВОДЫ

1. Экстракционно-спектрофотометрическим методом исследована тетрафениларсониевая соль циклогександитиокарбонной кислоты и ее внутрикомплексные соединения с медью, висмутом, молибденом (V) и палладием.

2. Определены интервалы экстракции комплексных соединений и спектры поглощения. Методами молярных отношений и изомолярных серий установлено, что при pH 3,0 и 440 нм палладий взаимодействует с тетрафениларсониевой солью циклогександитиокарбонной кислоты в отношении 1 : 4.

3. Показано, что тетрафениларсониевую соль циклогександитиокарбонной кислоты можно использовать в качестве избирательного реагента на палладий. Закон Бера соблюдается при концентрациях палладия в экстракте от 10 до 70 мкг на 5 мл. Фотометрическому определению не мешают большие количества железа и платины.

Латвийский государственный университет им. П. Стучки

SPEKTROPHOTOMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN EINIGER INNERKOMPLEXER VERBINDUNGEN DER CYCLOHEXANDITHIOSÄURE

A. Apsitis, E. Jansons, J. Adijāne

ZUSAMMENFASSUNG

1. Das Tetraphenylarsoniumsalz der Cyclohexandithiocarbonsäure und ihre innerkomplexen Verbindungen mit Kupfer, Wismut, Molybdän (V) und Palladium wurden mittels der Extraktionsspektrophotometrischen Methode untersucht.

2. Es wurden bestimmt die Extraktionsintervalle der Komplexverbindungen und die Absorptionsspektren. Nach den Methoden der Mol-Verhältnisse und der isomolaren Serien wurde festgestellt, daß bei pH 3,0 und 440 nm Palladium mit dem Tetraphenylarsoniumsalz der Cyclohexandithiocarbonsäure im Verhältnis von 1 : 4 reagiert.

3. In der Arbeit wurde gezeigt, daß das Tetraphenylarsoniumsalz der Cyclohexandithiocarbonsäure als spezifisches Reagens auf Palladium verwendet werden kann. Das Beersche Gesetz gilt für Palladiumkonzentrationen von 10 bis 70 µg in 5 ml der Extrakte. Große Mengen an Eisen und Platin stören nicht die photometrische Bestimmung.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. W. Bost, W. W. Williams. — J. Am. Chem. Soc., 1930, 52, 4991.
2. Э. Ю. Янсон, М. Д. Гертнер, Ю. А. Банковский. — Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1964, 57, 53.
3. Э. Ю. Янсон, Я. П. Скривелис, Ю. А. Банковский. — Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1964, 57, 59.
4. B. Janik, B. Savicki. — Chem. anal., 1965, 10, 121.
5. B. Janik, B. Savicki. — Microchim. acta, 1965, Nr. 2. S. 386.

В. К. Берзиня, Э. Ю. Янсон, Р. В. Зинченко

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ ЗОЛОТОХЛОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ 5-БРОМ-8-МЕРКАПТОХИНОЛИНОМ

Методика настоящей работы аналогична методике, описанной в предыдущей нашей статье [1]. Раствор золотохлористоводородной кислоты готовился растворением золотой фольги в царской водке. Концентрация золота потом проверялась весовым методом после восстановления хлоридом гидроксиламмония до элементарного состояния [2]. В качестве раствора реагента применялся свежеприготовленный раствор 5-бром-8-меркаптохинолина в 6 н. H_2SO_4 , концентрация которого была определена титрованием этим раствором стандартного раствора соли меди.

Титрование золота проводилось в кислой среде. Для создания фона была использована серная кислота (от 6 н. до 0,5 н.) и соляная кислота (от 1 н. до 0,2 н.). Емкость фонового раствора 20 мл.

Во всех случаях амперометрического титрования золотохлористоводородной кислоты, независимо от количества золота и кислотности среды, кривые титрования после точки эквивалентности имеют резкий подъем (рис. 1). Такое отличие от кривых, полученных при аналогичном титровании золота 8-меркаптохинолином [3], свидетельствует о том, что 5-бром-8-меркаптохинолин образует с золотом более прочные комплексы, чем 8-меркаптохинолин.

Отношения, в которых золото реагирует с 5-бром-8-меркаптохинолином, тоже определены амперометрическим путем. При этом оказалось, что при титровании растворов золота раствором реагента эти отношения зависят от концентрации золота. Если эта концентрация не превышает 40 мг/л, точка эквивалентности фиксируется при отношении $Au : R = 1 : 3$. Образования осадка

не наблюдается. Если же концентрация золота превышает 75 мг/л, точка эквивалентности фиксируется при отношении $Au : R = 1 : 2$ и наблюдается образование осадка. В начале титрования осадок имеет желто-зеленый, а в точке эквивалентности — ярко-красный цвет. По всей вероятности, в этом случае, аналогично случаю титрования золота

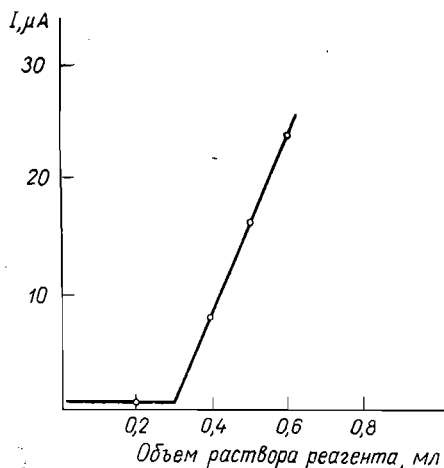


Рис. 1. Кривая амперометрического титрования 1 мл 0,001 М раствора $Au(III)$ 0,01 М раствором 5-бром-8-меркаптохинолина. Фон 6 н. H_2SO_4 .

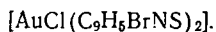
8-меркаптохинолином [3], комплексные соединения с реагентом образуют как ионы $AuCl^{2+}$, так и ионы Au^{3+} .

При обратном порядке титрования, т. е. при титровании раствора 5-бром-8-меркаптохинолина раствором золотохлористоводородной кислоты, тоже образуется осадок. В начале титрования цвет осадка ярко-красный, в точке эквивалентности он переходит в желто-зеленый. Точка эквивалентности фиксируется при отношении $Au : R = 1 : 2$.

Можно предполагать, что комплексное соединение желто-зеленого цвета, образовавшееся в присутствии избытка золотохлористоводородной кислоты, является продуктом присоединения двух молекул реагента к иону $AuCl^{2+}$ и имеет следующий состав: $[AuCl(C_9H_5BrNS)_2]$. Увеличение количества добавленного реагента вызывает координацию еще одной молекулы его, в результате чего образуется комплекс $[Au(C_9H_5BrNS)_3]$ и цвет меняется на ярко-красный. Связь третьей молекулы реагента с золотом все же весьма непрочна, поэтому, окисляясь на аноде, она вызывает подъем диффузионного тока и фиксируется отношение $Au : R = 1 : 2$.

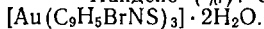
При титровании раствора реагента раствором золотохлористоводородной кислоты в начале титрования, т. е. при избытке реагента, образуется соединение $[Au(C_9H_5BrNS)_3]$. Прибавление избытка золотохлористоводородной кислоты вызывает переход его в соединение $[AuCl(C_9H_5BrNS)_2]$.

Чтобы убедиться в правильности такого предположения, желто-зеленый и ярко-красный осадки были отфильтрованы, тщательно промыты 0,1 н. HCl и этанолом, высушены в вакуумном эксикаторе над пятиокисью фосфора и проанализированы на содержание C , H , S и Au . Получены следующие результаты:



Вычислено (%): $C - 30,42$; $H - 1,40$; $S - 9,01$; $Au - 27,70$.

Найдено (%): $C - 29,81$; $H - 1,50$; $S - 8,90$; $Au - 28,10$.



Вычислено (%): $C - 34,14$; $H - 2,02$; $S - 10,11$; $Au - 20,76$.

Найдено (%): $C - 33,98$; $H - 2,07$; $S - 9,60$; $Au - 20,50$.

Вышеописанным методом амперометрического титрования растворов золотохлористоводородной кислоты можно определять золото в присутствии 3000-кратных количеств щелочных и щелочноземельных металлов, свинца, кобальта, никеля, 1000-кратного количества цинка и 50-кратного количества четырехвалентного родия. Не мешают равные количества четырехвалентного иридия. Определению мешают медь и платина.

Результаты определений малых количеств золота приведены в табл. 1.

Таблица 1

Определение малых количеств золота 5-бром-8-меркаптохинолином

Среда	Взято Au , мг	Найдено Au , мг	Погрешность, %
0,1 н. H_2SO_4	0,0084	0,0080	-5,0
2 н. CH_3COOH	0,0236	0,0245	+4,0
1 н. H_2SO_4	0,0472	0,0458	-3,0
"	0,0504	0,0516	+2,5
"	0,0840	0,0840	-0,0
1 н. HCl	0,3360	0,3337	+1,4
6 н. H_2SO_4	1,6805	1,6889	+0,5

Результаты определений Au в присутствии посторонних элементов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Определение 0,1680 мг золота 5-бром-8-меркаптохинолином
в присутствии посторонних элементов

Среда	Посторонний элемент	Количество, мг	Отношение Au/Me	Найдено Au, мг	Погрешность, %
6 н. H ₂ SO ₄	K ⁺	500	1 : 2980	0,1680	± 0,0
"	Na ⁺	200	1 : 1190	0,1709	+ 1,7
1 н. HNO ₃	Ca ²⁺	500	1 : 2980	0,1700	+ 1,2
"	Sr ²⁺	500	1 : 2980	0,1680	± 0,0
"	Ba ²⁺	250	1 : 1490	0,1600	- 1,2
6 н. H ₂ SO ₄	Mg ²⁺	500	1 : 2980	0,1680	± 0,0
"	Al ³⁺	370	1 : 2200	0,1646	- 2,0
"	Ti ^{IV}	84	1 : 500	0,1714	+ 2,0
"	Zr ^{IV}	350	1 : 2090	0,1680	± 0,0
"	Zn ²⁺	200	1 : 1190	0,1746	+ 3,9
"	Cd ²⁺	100	1 : 590	0,1638	- 2,5
"	Pb ²⁺	500	1 : 2980	0,1623	- 3,4
"	Cr ³⁺	500	1 : 2980	0,1747	+ 4,0
"	Mn ²⁺	1500	1 : 8900	0,1714	+ 2,0
"	Co ²⁺	500	1 : 2980	0,1764	+ 5,0
"	Ni ²⁺	500	1 : 2980	0,1638	- 2,5
"	Fe ³⁺	25	1 : 149	0,1717	+ 4,0
"	Bi ³⁺	1	1 : 5,9	0,1613	- 4,0
"	Mo ²⁺	500	1 : 2980	0,1604	- 4,5
"	Ir ^{IV}	0,168	1 : 1	0,1688	+ 0,5
"	V ^V	0,168	1 : 1	0,1714	+ 2,0
"	W ^{VI}	0,184	1 : 1,095	0,1739	+ 3,5
"	Mo ^{VI}	1	1 : 5,9	0,1648	- 1,9
"	Ag ⁺	1,073	1 : 8,4	0,1710	+ 1,8*
"	Rh ^{III}	8,4	1 : 50	0,1680	± 0,0

* Ag⁺ — осаждают 1 мл 1%-ного раствора NaCl.

ВЫВОДЫ

1. Изучена возможность амперометрического титрования золотохлористоводородной кислоты 5-бром-8-меркаптохинолином в кислой среде.

2. Найдено, что молярное отношение Au : R зависит от концентрации золота. Если эта концентрация превышает 75 мг/л, то Au : R = 1 : 2; при концентрациях Au < 40 мг/л оно равно 1 : 3. Определен состав комплексов золота в твердом виде. Предполагается, что при избытке 5-бром-8-меркаптохинолина образуется комплекс состава [Au(C₉H₅BrNS)₃] · 2H₂O, а при избытке золотохлористоводородной кислоты — [AuCl(C₉H₅NBrNS)₂].

3. Разработанный метод амперометрического титрования позволяет определять золото уже при концентрации 0,42 мг/л. Определению золота не мешают большие количества щелочных и щелочноземельных металлов, а также кобальта, никеля, цинка, родия и равные количества иридия.

**DIE AMPEROMETRISCHE TITRATION DER TETRACHLOROGOLDSÄURE
MIT 5-BROM-8-MERCAPTOCHINOLIN**

V. Bērziņa, E. Jansons, R. Sintschenko

ZUSAMMENFASSUNG

1. Es wurde eine amperometrische Titrationsmethode der Tetrachlorogold (III)-säure in saurem Medium mit 5-Brom-8-mercaptochinolin (Reagens R) ausgearbeitet.

2. Es sind mittels amperometrischer Titrationsen die molaren Verhältnisse Au:R bestimmt worden. Bei größeren Mengen von Gold ($> 0,75$ mg pro Liter) ist Au:R = 1:2, bei kleineren Mengen (< 40 mg pro Liter) dagegen 1:3. Die Zusammensetzung der ausgebildeten komplexen Salze wurde bestimmt. Ist die Tetrachlorogold (III)-säure im Überschuß, so hat der Niederschlag eine grüngelbe Farbe und die Zusammensetzung ist $[\text{AuCl}(\text{C}_9\text{H}_5\text{BrNS})_2]$. Fügt man aber einen Überschuß von 5-Brom-8-mercaptochinolin Lösung hinzu, so erfolgt Bildung der Verbindung $[\text{Au}(\text{C}_9\text{H}_5\text{BrNS})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, die als roter Niederschlag ausfällt.

3. Mittels des Reagens R kann man Gold in Konzentrationen von 0,42 mg pro Liter bestimmen. Die amperometrische Bestimmung von Gold ist bei Anwesenheit von großen Mengen Salze anderer Kationen wie Na^+ , K^+ , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Rh^{III} , Co^{2+} u. a. möglich.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Берзиня, Э. Ю. Янсон, В. А. Седола. — Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1967, 88, 75.
2. G. Müller. Praktikum der Quantitativen chemischen Analyse. Leipzig, 1957. S. 193.
3. В. М. Супрунович, Е. И. Усатенко. — Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1963, № 2, 181.

Г. П. Рудзит, А. К. Кауке, Э. Ю. Янсон*

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИОНОВ МОЛИБДЕНА С ДИТИОВАНИЛИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Известно, что дитиобензойная и α -дитионафтойная кислоты образуют со многими ионами тяжелых металлов интенсивно окрашенные, хорошо экстрагирующиеся органическими растворителями внутрикомплексные соединения [1, 2]. По известной методике [3] синтезирована 4-окси-3-метоксидитиобензойная (дितिованилиновая) кислота (ДТВК), которая, как оказалось, также взаимодействует с ионами тяжелых металлов.

С точки зрения аналитической химии, наибольший интерес представляет взаимодействие ДТВК с ионами молибдена, так как образующиеся соединения имеют высокие молярные коэффициенты погашения и в условиях проведения реакции многие посторонние ионы, в том числе ионы вольфрама (VI), хрома (III), титана (IV), железа (II) и другие, не оказывают мешающего влияния.

Наша работа посвящена изучению взаимодействия ДТВК с ионами молибдена и разработке нового экстракционно-фотометрического метода определения молибдена.

ДТВК представляет собой красную густую массу, которая постепенно затвердевает. Окисления реагента при хранении на воздухе не наблюдается. Кислота нерастворима в воде, хорошо растворима в ацетоне, этаноле, бензоле, хлороформе и в водных растворах щелочей. При прибавлении ацетонового раствора ДТВК к водному раствору, содержащему ионы Mo (V) или Mo (VI), появляется интенсивное желтое окрашивание. Желтые соединения экстрагируются органическими растворителями, лучше всего хлороформом. Максимальная оптическая плотность экстрактов наблюдается при кислотности 0,1—1,5 н. HCl для соединения Mo (VI) и при pH 1,5—7,5 для соединения Mo (V). Было установлено, что в качестве реагента вместо самой ДТВК можно использовать ее цинковую соль, которая кристаллизуется из ксилола в виде оранжевых игольчатых кристаллов. Элементным анализом установлено, что молекула цинковой соли состоит из одного атома цинка и двух кислотных

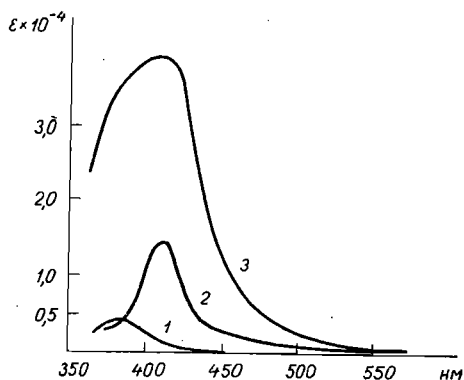


Рис. 1. Спектры поглощения хлороформных экстрактов ДТВК и ее соединений с молибденом:

1 — ДТВК (концентрация $4 \cdot 10^{-3}$ М);
2 — соединение пятивалентного молибдена (концентрация 10^{-4} М); 3 — соединение шестивалентного молибдена (концентрация $2 \cdot 10^{-3}$ М).

* В работе принимала участие И. А. Цурика.

остатков ДТВК. Все последующие опыты проводились с цинковой солью ДТВК и выполнялись с пентавалентным молибденом при рН 5,0, а с шестивалентным — в среде 1,0 н. HCl.

На рис. 1 представлены спектры поглощения хлороформных растворов ДТВК и ее соединений с Mo (V) и Mo (VI). Реагент имеет максимум светопоглощения при 380 нм с молярным коэффициентом погашения около 2800, а максимумы поглощения соединений как Mo (V), так и Mo (VI) находятся при 410 нм. Молярный коэффициент погашения соединения Mo (V) при максимуме поглощения равен 15000, а соединения Mo (VI) — 40000.

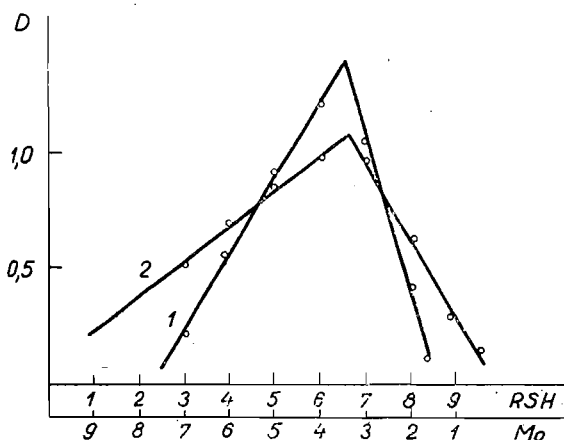


Рис. 2. Молярные отношения при взаимодействии молибдена с ДТВК:

1 — Mo (V), суммарная концентрация $4 \cdot 10^{-4}$ М;
2 — Mo (VI), суммарная концентрация $2 \cdot 10^{-4}$ М.

Для установления молярного отношения Mo : ДТВК мы использовали метод изомолярных серий. Из рис. 2 видно, что максимумы оптической плотности наблюдаются при соотношении Mo и ДТВК, равном 1 : 2. Таким образом, показано, что ионы Mo (V) и Mo (VI) взаимодействуют с реагентом в молярном отношении 1 : 2.

Экстракционно-фотометрическое определение молибдена с помощью цинковой соли ДТВК.

Поскольку молярный коэффициент погашения у соединения Mo (VI) с ДТВК значительно выше, чем у соединения Mo (V), целесообразно проводить определение молибдена в виде его шестивалентного соединения. Для выяснения оптимальных условий определения молибдена мы установили степень однократного извлечения, изучали влияние времени, подчинение экстрактов закону Бера и влияние посторонних ионов на результаты определения молибдена.

Степень однократного извлечения при экстракции 10 мл хлороформа из 10 мл водного раствора составляет 97—98% (время встряхивания — 2 мин).

Оптическая плотность экстрактов практически не изменяется в течение 45—60 мин, после чего начинается ее уменьшение. Возможно, что происходит медленное восстановление Mo (VI) избытком реагента до Mo (V). Оптическую плотность измеряли при 425 нм, хотя максимум поглощения находится при 410 нм. Это связано с тем, что при 410 нм еще довольно сильно поглощает сама ДТВК, а при 425 нм она поглощает значительно меньше.

Экстракты подчиняются закону Бера в пределах концентраций молибдена от 0,1 до 3,0 мкг на 1 мл.

Для построения калибровочного графика поступают следующим образом. В делительную воронку помещают 10 мл раствора, содержащего 1—30 мкг молибдена, прибавляют HCl до ее концентрации приблизительно 1 моль на 1 л и 1 мл $2,5 \cdot 10^{-3}$ М ацетонового раствора цинковой соли ДТВК. Прибавляют 10 мл хлороформа и встряхивают в течение 2 мин. Измеряют оптическую плотность экстракта при 425 нм по отношению к экстракту, полученному аналогично, но не содержащему молибден.

Ход определения молибдена в анализируемых растворах аналогичен ходу построения калибровочного графика.

Определению молибдена не мешают ионы W (VI), Cr (III), Ti (IV), Mn (II), Fe (II), Zn (II); U (VI), Ga (III), Tl (I) и другие. Умеренные количества Cu (II) маскируются тиомочевинной, Fe (III) можно восстанавливать аскорбиновой кислотой до Fe (II) или замаскировать комплексоном III. Не мешают винная и лимонная кислоты в количествах до 1 г и комплексоном III. Мешают Ni (II), Co (II), Bi (III), V (V), Sb (III), Sb (V), Sn (II), Sn (IV) и Pb (II). Мешающие элементы можно отделить осаждением с NaOH в присутствии ионов Fe (III) [4]. Как показали наши опыты, при соблюдении определенных условий небольшие количества V(V) соосаждаются с Fe(OH)₃, а Mo (VI) остается в растворе. В присутствии больших количеств ванадия перед осаждением требуется добавить соль двухвалентного железа или восстанавливать часть Fe (III) до Fe (II) [5].

Присутствие ионов нитрата более 0,03 г и ионов фосфата вызывает увеличение оптической плотности.

Результаты определения молибдена в присутствии посторонних ионов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Определение молибдена в присутствии посторонних ионов

Посторонние ионы, мг	Взято Mo, мкг	Найдено Mo, мкг	Относительная погрешность, %	Примечания
Mn (II), 13,0	19,0	18,9	-0,5	В присутствии 0,5 г тиомочевины
Fe (II), 10,0	19,0	19,0	0	
Zn (II), 16,0	19,0	18,9	-0,5	
V (V), 0,05	19,0	19,3	+1,6	
Cu (II), 0,12	19,0	19,2	+1,1	
Cr (III), 12,0	19,0	19,1	+0,5	В присутствии 0,5 г комплексоном III В присутствии 0,2 г аскорбиновой кислоты
Ti (IV), 1,0	19,0	18,9	-0,5	
Tl (I), 0,05	19,0	19,0	0	
Ga (III), 0,05	19,0	19,1	+0,5	
W (VI), 2,0	19,0	18,8	-1,1	
U (VI), 3,0	19,0	19,1	+0,5	
Fe (III), 5,0	19,0	18,7	-1,6	
Fe (III), 5,0	19,0	18,8	-1,1	
Винная кислота, 800	19,0	19,0	0	
Лимонная кислота, 800	19,0	19,1	+0,5	

Результаты определения молибдена при одновременном присутствии W (VI), Cr (III) и Ti (IV) подвергались статистической обработке (табл. 2).

Определение молибдена в присутствии Fe (III), Co (II), Ni (II) и V (V) возможно после отделения этих ионов с помощью NaOH. Результаты представлены в табл. 3.

Метод определения молибдена был проверен на стандартном образце стали, не содержащей молибдена. Определенное количество молибдена в виде парамолибдата натрия прибавляли после растворения навески стали в кислоте.

Определение молибдена в стали производят следующим образом. Навеску стали (около 0,1 г) растворяют в горячей соляной кислоте (или в смеси соляной и серной кислот). После охлаждения к раствору прибавляют по каплям горячий 6 н. NaOH

Таблица 2

Определение молибдена при одновременном присутствии
W (VI), Cr (III) и Ti (IV) (1,5 мг W, 0,5 мг Cr и 0,5 мг Ti)

Взято Мо, мкг x_0	Найдено Мо, мкг						Относи- тельная погреш- ность ϵ , %*
	x_1			\bar{x}_1			
19,0	19,0	19,0	19,2	19,5	19,1	19,1	$\pm 1,47$
15,2	15,2	15,1	15,3	15,5	15,4	15,3	$\pm 1,30$
9,5	9,6	9,4	9,8	9,7	9,7	9,7	$\pm 2,25$
7,6	7,5	7,8	7,7	7,9	7,9	7,8	$\pm 3,46$

* $n = 5$; $\alpha = 0,95$; $t_{\alpha} = 2,776$.

Примечания: статистическая обработка результатов: $n=4$; $y = \frac{\bar{x}_1}{x_0}$; $s = 1,3 \cdot 10^{-2}$;
 $t_{0,95} = 3,182$; $\epsilon_{отн} = \pm 2,1\%$.

Таблица 3

Определение молибдена после отделения Fe (III),
Co (II), Ni (II) и V (V) с помощью NaOH

Посторонние ионы, мг.	Взято Мо, мкг	Найдено Мо, мкг	Относительная погрешность, %
Fe (III) 5,0; Ni (II) 0,1; Co (II) 0,1	19,0	19,2	+1,1
Fe (III) 5,0; V (V), 0,1	19,0	18,7	-1,6
Fe (III) 5,0; Ni (II) 0,12	7,6	7,8	+2,6

до полного осаждения гидроокисей. Кипятят в течение 5 мин, после чего охлаждают, разбавляют до определенного объема и фильтруют. Первые порции фильтра отбрасывают. Берут аликвотную часть фильтра, доводят до кислотности 1 н. HCl и далее поступают, как при построении калибровочного графика.

В табл. 4 представлены результаты определения молибдена в стали (с прибавлением молибдена после растворения стали) следующего состава: C — 0,13%; Mn — 0,41%; Si — 0,24%; S — 0,08%; P — 0,020%; Cr — 1,54%; Ni — 3,29%; Cu — 0,18%; V — 0,03%; Ti — 0,01%; As — 0,02%.

Таблица 4

Определение молибдена в стали

Прибавлено Мо, мкг	Найдено Мо, мкг	Относительная погрешность, %
19,0	19,1	+0,5
15,2	15,3	+0,7
17,0	17,2	+1,2

СИНТЕЗ РЕАГЕНТОВ И ПРИБОРЫ

Синтез ДТВК был произведен по следующему методу [3]. 50 г ванилина растворяют в 150 мл этанола, прибавляют 150 мл раствора полисульфида аммония и кипятят 30 мин в колбе с обратным холодильником. Отфильтровывают выпавшую серу и к фильтрату прибавляют избыток 2—3 н. HCl. При этом выпадает красная густая масса. Через некоторое время ее отделяют от раствора и растворяют в ацетоне. Отфильтро-

вывают остатки серы и переносят раствор в фарфоровую чашку. После улетучивания ацетона на дне чашки остается ДТВК. Выход около 10 г.

Для получения цинковой соли кипятят ДТВК в воде с карбонатом бария. Вода постепенно приобретает темно-красную окраску, что свидетельствует об образовании растворимой бариевой соли ДТВК. Прозрачный водный слой сливают и прибавляют к нему раствор $ZnCl_2$. Выпадает оранжевая цинковая соль ДТВК. Ее перекристаллизуют из ксилола.

Для установления состава соли в ней определяли содержание цинка и серы. Органическую часть окисляли перекисью водорода в смеси азотной и соляной кислот. В растворе определяли серу гравиметрически осаждением ее в виде $BaSO_4$ и цинк экстракционно-фотометрическим методом при помощи 8-меркаптохинолина. Результаты анализа соответствуют составу $Zn(C_8H_7O_2S_2)_2$.

Найдено (%): Zn — 14,6; S — 27,1. Вычислено (%): Zn — 14,1; S — 27,6.

Растворы цинковой соли ДТВК готовили растворением точных навесок ее в ацетоне.

Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре СФ-4А.

ВЫВОДЫ

1. Дитиованилиновая кислота взаимодействует с ионами Mo (V) и Mo (VI) в молярном отношении 2:1 с образованием интенсивно окрашенных экстрагирующихся органическими растворителями внутрикомплексных соединений. Молярные коэффициенты погашения при максимуме поглощения (410 нм) составляют для соединения Mo (V) 15 000, а для соединения Mo (VI) 40 000.

2. Цинковую соль дитиованилиновой кислоты можно использовать в качестве реагента для чувствительного экстракционно-фотометрического метода определения молибдена в присутствии вольфрама, титана, хрома и других элементов.

*Латвийский государственный
университет им. П. Стучки*

DIE EINWIRKUNG DER DITHIOVANILINSÄURE AUF MOLYBDÄNIONEN

G. Rudzītis, A. Kauķe, E. Jansons

ZUSAMMENFASSUNG

1. Die Dithiovanilinsäure reagiert mit den Ionen des fünfwertigen und sechswertigen Molybdäns im Molverhältnis von 2:1, wobei intensiv gefärbte innere Komplexverbindungen entstehen, die in organische Lösungsmittel extrahierbar sind. Die molaren Extinktionskoeffizienten betragen beim Maximum (410 nm) 15000 für die Verbindung des fünfwertigen und 40000 für die Verbindung des sechswertigen Molybdäns.

2. Das Zinksalz der Dithiovanilinsäure kann als Reagens für eine sensitive extraktiv-fotometrische Bestimmungsmethode des Molybdäns in Gegenwart von Wolfram, Titan, Chrom und anderen Elementen benutzt werden.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Ю. Янсон, Я. П. Скривелис, Ю. А. Банковский. — Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1964, 57, 59.
2. Э. Ю. Янсон, М. Д. Гертнер, Ю. А. Банковский. — Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1964, 57, 53.
3. G. Brunì, T. G. Levi. — *Atti Linc.*, 1923, 32, 5; C, 1923, Nr. 3, 1642.
4. E. Sudo. — *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, 1956, 77, 1451; А. И. Бусев. Аналитическая химия молибдена. М., Изд-во АН СССР, 1962. Стр. 239.
5. J. Kessler. — *Z. anal. Chem.*, 1928, 74, 276.

А. И. Бусев, Г. П. Рудзит, М. Я. Дзинтарникс, А. К. Кауке

ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА РАСТВОРИМОСТЬ ДИФЕНИЛГУАНИДИНОВЫХ СОЛЕЙ СОЕДИНЕНИЙ МОЛИБДЕНА С ТИОГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТОЙ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Все большее значение в аналитической химии приобретает экстракция анионных внутрикомплексных соединений с гидрофобными органическими катионами. Ранее [1—3] изучалась экстракция тиогликолятов молибдена с производными гуанидина. Полученный экспериментальный материал указывает на вероятное образование сольватов при экстракции тиогликолятов молибдена с катионами дифенилгуанидина [3]. Выделенные кристаллические препараты дифенилгуанидиневых солей соединений Mo (V) и Mo (VI) с тиогликолевой кислотой значительно лучше растворимы в насыщенных водой органических растворителях, чем в безводных растворителях [1]. Это указывает на активную роль воды и в процессе экстракции этих соединений.

Мы изучали растворимость кристаллических дифенилгуанидиневых солей указанных соединений молибдена в различных органических растворителях в зависимости от содержания воды. Эти опыты имели целью получение сведений о роли воды, которая в некотором смысле должна быть одинаковой как в процессе растворения кристаллического препарата, так и в процессе экстракции из водных растворов. Результаты представлены на рис. 1 и 2.

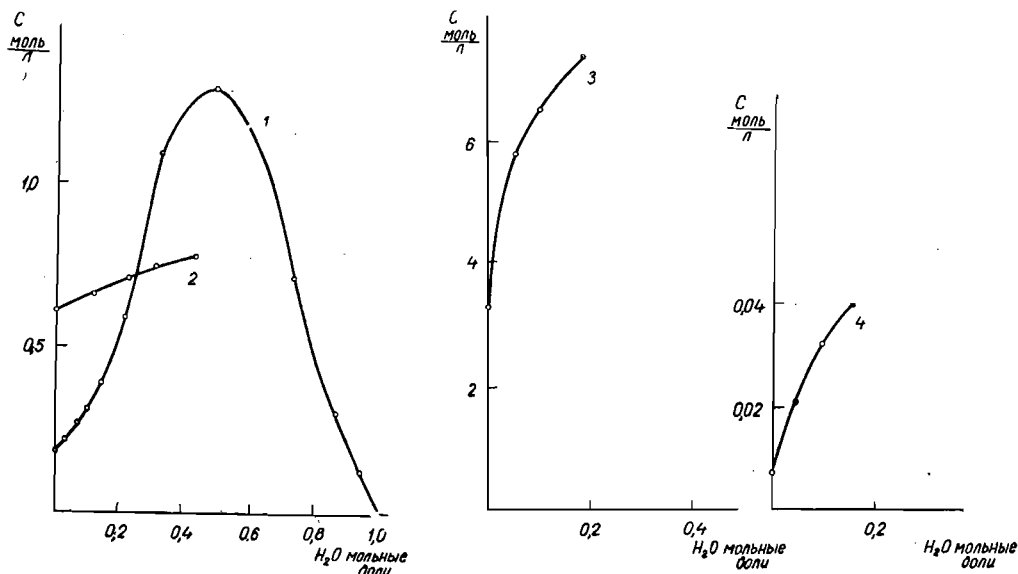


Рис. 1. Растворимость дифенилгуанидиневой соли соединения Mo (V) с тиогликолевой кислотой в органических растворителях в зависимости от содержания воды в них: 1 — *n*-пропиловый спирт; 2 — трибутилфосфат; 3 — циклогексанон; 4 — этилацетат.

Во всех случаях максимальная растворимость наблюдается при насыщении органического растворителя водой, кроме пропилового спирта, который смешивается с водой неограниченно. Была изучена растворимость препаратов также в 1,2-дихлорэтано. Она равна $2,5 \cdot 10^{-4}$ мол на 1 л для соединения Мо (VI) и $3,0 \cdot 10^{-2}$ мол на 1 л для соединения Мо (V), причем растворимость практически не изменяется при насыщении 1,2-дихлорэтана водой. Отметим, что растворимость воды в этом растворителе очень мала.

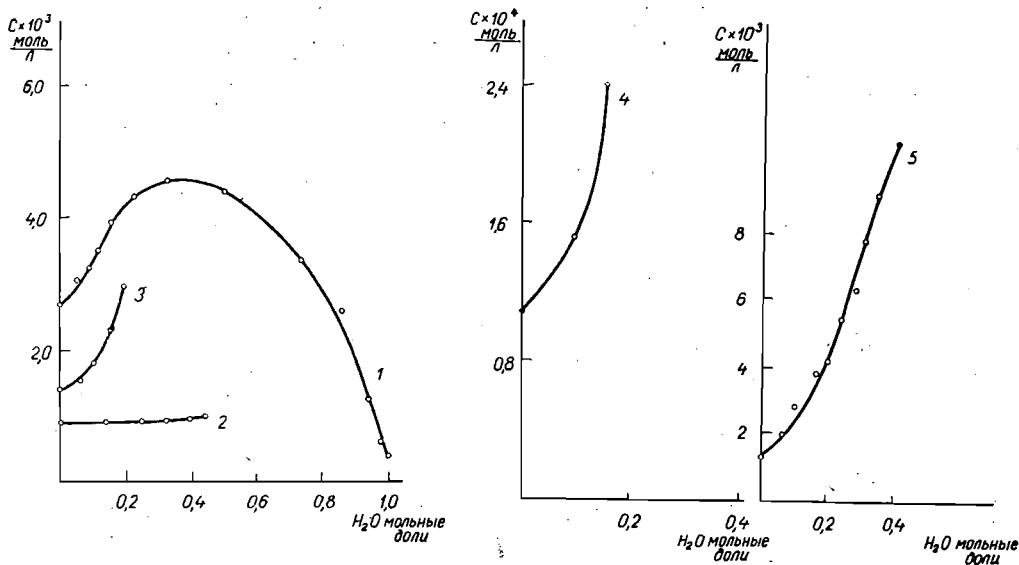


Рис. 2. Растворимость дифенилгуанидиниевой соли соединения Мо (VI) с тиогликолевой кислотой в органических растворителях в зависимости от содержания воды в них: 1 — *n*-пропиловый спирт; 2 — трибутилфосфат; 3 — циклогексанон; 4 — этилацетат; 5 — изоамиловый спирт.

Таким образом, увеличение растворимости препаратов наблюдается только при довольно больших концентрациях воды. Как известно, все изученные растворители, кроме 1,2-дихлорэтана, имеют упорядоченную структуру вследствие ассоциации их молекул. Присутствие воды в растворителе разрушает эту структуру и тем самым благоприятствует образованию сольватов с растворенным веществом. На это указывает также установленный ранее [1] факт, что препараты лучше растворяются в смеси изоамилового спирта и хлороформа, чем в каждом из этих растворителей в отдельности.

Не исключено, что молекулы воды участвуют также непосредственно в образовании гидратов с растворенными (экстрагируемыми) соединениями. Это может иметь место только в том случае, если соединения координационно не насыщены. О координационной ненасыщенности дифенилгуанидиниевых солей соединений Мо (V) и Мо (VI) с тиогликолевой кислотой указывает их взаимодействие с сухим аммиаком и с первичными алифатическими аминами, в результате чего цвет соединений изменяется с желтого (шестивалентный Мо) или оранжевого (пятивалентный Мо) на ярко-красный. Очевидно, образуется новое соединение — продукт присоединения аммиака или амина. Подобное явление не наблюдается со вторичными и третичными аминами. Красное соединение неустойчиво, особенно в присутствии воды. Поэтому нам

удалось только приблизительно оценить нахождение максимума светопоглощения, который как у соединения Mo (V), так и у соединения Mo (VI) в растворе *n*-бутиламина находится при длине волны 495 μm , в то время как максимум поглощения дифенилгуанидиниевой соли соединения Mo (V) с тиогликолевой кислотой в других растворителях находится при 352 μm , а соединения Mo (VI) — при 365 μm .

Препараты дифенилгуанидиниевых солей соединений Mo (V) и Mo (VI) были получены по ранее описанной методике [1]. Все растворители очищались и обезвоживались по методикам, указанным в [4, 5].

Растворители с определенным содержанием воды были приготовлены следующим образом.

В 50-миллилитровую мерную колбу помещали необходимую навеску воды, добавляли некоторое количество органического растворителя и встряхивали до полного растворения воды, после чего доводили растворителем до метки. Для получения насыщенных водой растворителей последние встряхивали с избытком воды в течение часа.

Для определения растворимости кристаллических препаратов их помещали в пробирки с притертыми пробками и добавляли некоторое количество растворителя. Встряхивали в течение 12 ч, что вполне достаточно для достижения равновесия. Жидкую фазу отделяли от нерастворившихся кристаллов фильтрованием. После соответствующего разбавления растворителем измеряли оптическую плотность раствора на спектрофотометре СФ-4А при длине волны 360 μm и находили концентрацию соединения по калибровочным графикам.

Все опыты проводились при температуре 20°C.

ВЫВОДЫ

1. Растворимость кристаллических дифенилгуанидиниевых солей соединений Mo (V) и Mo (VI) с тиогликолевой кислотой в органических растворителях зависит от содержания воды в последних. Характер этой зависимости указывает, что разрушением структуры растворителя вода способствует образованию сольватов. Аналогичную роль вода, вероятно, играет и при экстракции указанных соединений из водных растворов.

2. Изученные соли присоединяют аммиак или первичные алифатические амины с образованием новых малоустойчивых соединений ярко-красного цвета.

*Латвийский государственный
университет им. П. Стучки*

DER EINFLUSS DES WASSERS AUF DIE LÖSLICHKEIT VON DIPHENYLGUANIDIINIUMSALZEN DER THIOGLYKOLSÄUREVERBINDUNGEN DES MOLYBDÄNS IN ORGANISCHEN LÖSUNGSMITTELN

A. Busev, G. Rudzitis, M. Dzintarnieks, A. Kauķe

ZUSAMMENFASSUNG

1. Die Löslichkeit kristalliner Diphenylguanidiniumsalze der Thioglykolsäureverbindungen Mo (V) und Mo (VI) in organischen Lösungsmitteln ist vom Wassergehalt der letzteren abhängig. Der Charakter dieser Abhängigkeit weist darauf hin, daß Wasser durch die Zerstörung der Struktur der Lösungsmittel die Bildung der Solvate begünstigt. Eine analoge Rolle spielt das Wasser wahrscheinlich auch bei der Extraktion dieser Verbindungen aus wässrigen Lösungen.

2. Die obengenannten Salze reagieren mit Ammoniak oder mit primären aliphatischen Aminen, wobei rote unbeständige Verbindungen entstehen.

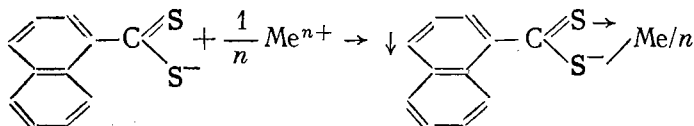
ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Бусев, Г. П. Рудзит. — ЖАХ, 1963, 18, 840.
2. А. И. Бусев, Г. П. Рудзит, Г. И. Чипен, В. Я. Гринштейн. — ЖАХ, 1965, 20, 76.
3. А. И. Бусев, Г. П. Рудзит, М. Я. Дзинтарникс. — ЖАХ, 1966, 21, 176.
4. А. Вайсбергер, Э. Проскауер, Дж. Риддик, Э. Тупс. Органические растворители. М., ИЛ, 1958.
5. H. Irving, D. N. Edgington. — J. Inorg. Nucl. Chem., 1959, 10, 306.

Р. К. Буман, М. Д. Гертнер, Э. Р. Буман

ИЗУЧЕНИЕ РАЗДЕЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ α -ДИТИОНАФТОАТОВ НА ГИДРАРГИЛЛИТЕ МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В работе [1] было показано, что α -дитионафтоиная кислота $C_{10}H_7CSSH$ с катионами ряда металлов образует нерастворимые в воде осадки по схеме



Эти осадки растворяются в органических растворителях, при этом образуются яркоокрашенные растворы. Были также изучены возможности применения α -дитионафтоатов для экстракционно-фотометрического определения элементов.

В аналитической практике часто возникает необходимость быстро разделить те или иные катионы. Одним из наиболее перспективных, простых, удобных и экспрессных методов разделения веществ в настоящее время является метод тонкослойной хроматографии.

Возможность успешного применения кристаллических гидроокисей алюминия в качестве сорбентов тонкослойной хроматографии при разделении некоторых аминокислот и красителей показана в работе [2].

Цель настоящей работы — изучение возможностей разделения α -дитионафтоатов некоторых металлов на тонких слоях одной разновидности кристаллических гидроокисей алюминия — гидраргиллите.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сорбента использовался препарат гидраргиллита (Г183), который был приготовлен по методике, описанной ранее [3]. Измеренная по сорбции паров *n*-гексана удельная поверхность этого препарата оказалась равной 4,9 м²/г и в соответствии с изотермой сорбции гексана относится к неоднороднопористым сорбентам с очень малым содержанием микропор.

550 мг гидраргиллита, просеянного через сито с отверстиями 0,075 мм, в виде водной кашицы наносились на стеклянную пластинку 6×9 см. Затем пластинки просушивались на воздухе при комнатной температуре и в сушильном шкафу при 110°С, охлаждались и сохранялись в эксикаторе над фосфорным ангидридом.

Для работы использовали бензольные растворы α -дитионафтоатов молибдена, вольфрама, галлия, таллия и индия с концентрацией от 6 до 40 мг/мл. На линию старта эти растворы наносили с помощью

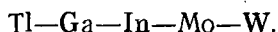
градуированных капилляров. Для лучшей воспроизводимости результатов пластинки выдерживали по 5 мин в камере, насыщенной системой растворителей, и лишь после этого начинали проявление. Процесс проявления хроматограмм заканчивается через несколько минут. Полученные результаты представлены в таблице.

Значения величин hR_f некоторых α -дитионафтоатов на тонких слоях гидраргиллита (Г183)

Системы растворителей	α -Дитионафтоаты				
	Mo	W	Ga	Tl	In
Толуол—гептан (1 : 4)	89,5	95,5	8,6	0	74
Толуол—гептан (1 : 6)	71,6	80,6	0	0	46

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На препарате гидраргиллита Г183, как видно из таблицы, величины hR_f α -дитионафтоатов галлия, индия, таллия, молибдена и вольфрама имеют достаточно большие различия, чтобы таким образом разделить смеси этих катионов. Значения величин hR_f α -дитионафтоатов возрастают в последовательности:



α -Дитионафтоаты таллия, галлия и индия лучше всего разделяются в системе растворителей толуол—гептан (1 : 4), а вольфрама и молибдена — в системе толуол—гептан (1 : 6). α -Дитионафтоат таллия в обеих системах растворителей остается на линии старта, откуда может быть экстрагирован этилацетатом или другим подходящим растворителем.

При повышении содержания более полярного компонента системы (толуола) наблюдается увеличение hR_f рассмотренных α -дитионафтоатов (кроме α -дитионафтоата таллия). Это, видимо, связано с тем, что молекулы толуола, будучи диполями, довольно прочно связываются с диполями гидроксильной поверхности гидраргиллита и тем самым ослабляют адсорбцию α -дитионафтоатов.

ВЫВОДЫ

1. Изучено разделение α -дитионафтоатов молибдена, вольфрама, галлия, индия и таллия на гидраргиллите методом тонкослойной хроматографии в двух системах растворителей толуол—гептан с объемным отношением 1 : 4 и 1 : 6.

2. α -Дитионафтоатная кислота (или ее растворимые соли) может быть рекомендована в качестве реактива для получения α -дитионафтоатов ряда катионов и разделения полученных солей методом тонкослойной хроматографии на гидраргиллите.

3. При повышении содержания более полярного компонента в системе растворителей величина hR_f α -дитионафтоатов возрастает.

ÜBER DIE TRENNUNG EINIGER α -DITHIONAPHTOATE MITTELS DER DÜNNSCICHT-CHROMATOGRAPHIE AUF HYDRARGILLIT

R. Būmans, M. Gertnere, E. Būmane

ZUSAMMENFASSUNG

1. Mittels der Dünnschicht-Chromatographie wurde die Trennung der α -Dithionaphthoate von Molybdän, Wolfram, Gallium, Indium, Thallium in zwei Systemen der Lösungsmittel Toluol—Heptan (im Volumenverhältnis 1:4, bzw. 1:6) auf Hydrargillit untersucht.

2. Die α -Dithionaphthoesäure (oder deren lösliche Salze) kann als Reagens zur Herstellung von α -Dithionaphthoaten von einer Reihe Kationen und zur Trennung der erhaltenen Salze mittels der Dünnschicht-Chromatographie auf Hydrargillit empfohlen werden.

3. Wenn der Gehalt des stärker polaren Bestandteiles im System der Lösungsmittel erhöht wird, so vergrößert sich der Wert von R_F der α -Dithionaphthoate.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Я. Янсон, М. Д. Гертнер, Ю. А. Банковский. — Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1964, 57, 53.
2. Р. К. Буман, А. Р. Вейс, М. А. Олте. — Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1964, № 1, 35.
3. Р. К. Буман, А. А. Руплис, А. Р. Вейс. — Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1964, 57, 31.

Я. П. Скривелис, Э. Ю. Янсон, Ю. А. Банковский

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИТИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ

II. ТЕТРАЭТИЛАММОНИЕВЫЕ СОЛИ ДИТИБЕНЗОЙНОЙ, *n*-МЕТИЛДИТИБЕНЗОЙНОЙ И *n*-ХЛОРДИТИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТ

Дитибензойная кислота и ее простейшие производные со многими ионами металлов образуют яркоокрашенные осадки, практически не растворимые в воде, но хорошо экстрагируемые органическими растворителями [1]. Чувствительность реакций весьма высокая, поэтому они могут быть использованы для разработки новых, высокочувствительных экстракционно-фотометрических методов определения следов металлов, а также для разработки экстракционных методов разделения элементов.

Изучению и практическому применению реактивов дитибензойной кислоты и ее производных мешает их неустойчивость. Дитибензойная, *n*-метилдитибензойная и *n*-хлордитибензойная кислоты представляют собой маслообразные или легкоплавкие твердые кристаллические вещества красного цвета, которые при хранении на воздухе уже в течение нескольких дней разлагаются с образованием продуктов, не способных реагировать с ионами металлов. Очень неустойчивы также водные растворы и суспензии этих кислот, но растворы в органических растворителях достаточно устойчивы (устойчивы также водные растворы, содержащие более 20—30% этанола). Химизм изменений, протекающих в водных растворах дитибензойной кислоты и ее аналогов, еще полностью не выяснен. В некоторой степени здесь происходит окисление кислородом воздуха до красных дисульфидов, однако кроме дисульфидов образуются и другие продукты, которые зачастую даже преобладают.

Натриевые и калиевые соли дитибензойной кислоты и ее производных нам не удалось получить в достаточно чистом виде. Их можно выделить в твердом виде экстракцией изобутиловым спиртом из водного карбонатного раствора с последующим испарением изобутилового спирта при нагревании на водяной бане под струей воздуха. Таким образом получают аморфные по внешнему виду продукты, сильно загрязненные различными продуктами разложения и вследствие этого практически не пригодные как аналитические реактивы. Очистить их путем кристаллизации не удалось.

В чистом, кристаллическом виде нами получены некоторые внутрикомплексные соединения дитибензойной кислоты, пригодные в качестве реактивов, например дитибензоат цинка. Однако способы получения этих веществ не особенно удобны, и выходы продуктов при этом весьма низки.

Наиболее подходящими для использования в качестве аналитических реагентов являются тетраэтиламмониевые соли. Дитибензоат, *n*-метилдитибензоат и *n*-хлордитибензоат тетраэтиламмония представляют собой темно-красные кристаллические вещества, вполне устойчивые

на воздухе и в щелочных водных растворах, а также в растворах органических растворителей. Они хорошо растворимы в воде (при слабом нагревании), спиртах, ацетоне, хлороформе, 1,2-дихлорэтано и уксусноэтиловом эфире, очень слабо растворимы в бензоле, толуоле и ксилоле, практически не растворимы в четыреххлористом углероде, гептане и диэтиловом эфире. Растворимость в спиртах уменьшается с увеличением числа атомов углерода в молекуле спирта. Наличие в дитиобензоат-ионе в *n*-положении метилгруппы или атома хлора увеличивает растворимость в спиртах.

Для употребления в качестве реактива готовят 10^{-3} — 10^{-2} М растворы дитиобензоата, *n*-метилдитиобензоата и *n*-хлордитиобензоата тетраэтиламмония в слабом растворе щелочи, буры или карбоната (концентрация щелочного вещества должна быть примерно вдвое больше концентрации реактива). В холодной воде препараты растворяются медленно, поэтому необходимо их слегка нагревать (до 40—50° С). Приготовленные таким образом растворы пригодны в течение нескольких месяцев, а растворы, приготовленные в воде без подщелачивания, через 2—3 ч уже непригодны для употребления.

Получить дитиобензоат, *n*-метилдитиобензоат и *n*-хлордитиобензоат тетраэтиламмония по способу, разработанному для получения дитионафтаота тетраэтиламмония [2], нельзя ввиду высокой растворимости этих веществ в воде. Поэтому мы предлагаем другой, весьма удобный способ получения, заключающийся в следующем.

К щелочному водному раствору натриевой или калиевой соли дитиокарбонной кислоты добавляют бромид тетраэтиламмония. Тетраэтиламмониевую соль дитиокарбонной кислоты экстрагируют хлороформом и из хлороформного раствора ее осаждают толуолом. В качестве примера приводится методика получения дитиобензоата тетраэтиламмония.

К 200 мл щелочного раствора дитиобензоата натрия, калия или аммония, полученного по методу Губена [1, 3] или окислением бензальдегида полисульфидом аммония [4], прибавляют 5—10 г бромида тетраэтиламмония. Образовавшийся дитиобензоат тетраэтиламмония извлекают встряхиванием с двумя порциями хлороформа (по 25 мл). Для освобождения от капелек воды хлороформный экстракт фильтруют через бумажный фильтр, к фильтрату медленно прибавляют 500 мл толуола. При этом выделяется дитиобензоат тетраэтиламмония в виде красно-бурых кристаллов. Кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и промывают толуолом и эфиром. Для очистки от примесей приготовленный таким образом дитиобензоат тетраэтиламмония перекристаллизовывают из горячего этанола, предварительно очищенного от альдегидов.

n-Метилдитиобензоат и *n*-хлордитиобензоат тетраэтиламмония получают аналогично, но для перекристаллизации в этих случаях лучше пользоваться горячим изобутиловым спиртом, так как в низших спиртах эти вещества слишком хорошо растворимы.

Приготовленные по вышеописанному способу препараты вполне пригодны для применения в качестве аналитических реактивов. Их элементный состав близок к теоретическому.

Дитиобензоат тетраэтиламмония $C_6H_5CSSN(C_2H_5)_4$.

Вычислено (%): С — 63,55; Н — 8,89; N — 4,94; S — 22,63.

Найдено (%): С — 63,89; Н — 9,02; N — 5,11; S — 22,33.

n-Метилдитиобензоат тетраэтиламмония $H_3CC_6H_4CSSN(C_2H_5)_4$.

Вычислено (%): С — 64,60; Н — 9,15; N — 4,71; S — 21,56.

Найдено (%): С — 64,58; Н — 9,15; N — 4,92; S — 21,28.

n-Хлордитиобензоат тетраэтиламмония $ClC_6H_4CSSN(C_2H_5)_4$.

Вычислено (%): С — 56,67; Н — 7,61; N — 4,41; S — 20,17; Cl — 11,15.

Найдено (%): С — 57,08; Н — 7,66; N — 4,56; S — 20,48; Cl — 11,20.

ВЫВОДЫ

1. Разработан простой метод получения дитиобензоата, *n*-метилдитиобензоата и *n*-хлордитиобензоата тетраэтиламмония в чистом, кристаллическом виде.

2. Элементный состав полученных продуктов весьма близок к теоретическому, и они могут быть использованы в качестве аналитических реагентов.

*Латвийский государственный
университет им. П. Стучки*

INVESTIGATION OF THE DITHIOBENZOIC ACID AND ITS DERIVATIVES

II. Tetraethylammonium salts of dithiobenzoic, *p*-methyldithiobenzoic and *p*-chlorodithiobenzoic acids

J. Skrivelis, E. Jansons, J. Bankovskis

SUMMARY

1. A simple method has been elaborated for the obtaining of tetraethylammonium dithiobenzoate, *p*-methyldithiobenzoate, and *p*-chlorodithiobenzoate in a pure crystalline state.

2. The elementary composition of obtained products is very close to theoretical one. They can be used as analytical reagents.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Ю. Янсон, Я. П. Скривелис, Ю. А. Банковский. — Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1964, 57, 59.
2. Ю. А. Банковский, М. Д. Гертнер, Э. Ю. Янсон. — Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1967, 88, 57.
3. J. Houben. — Ber., 1906, 39, 3219.
4. G. Brunl. DRP 403123; Zentralblatt, 1924, 11, 1077.

Г. П. Рудзит, И. А. Цурика, Э. Ю. Янсон

О ВОЗМОЖНОСТИ СИНТЕЗА ДИТИОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ, СОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФОГРУППУ

Среди методов синтеза дитиокарбонových кислот заслуживает внимания их получение из ароматических альдегидов при взаимодействии последних с полисульфидом аммония [1, 2]. Метод отличается простотой и быстротой выполнения. Однако было неизвестно, пригодны ли для этой цели альдегидсульфокислоты, которые должны были бы давать дитиокарбонové кислоты, содержащие сульфогруппу. Нет в литературе также никаких сведений о получении таких дитиокарбонových кислот какими-либо другими методами.

Дитиокарбонové кислоты образуют со многими ионами металлов интенсивно окрашенные внутрикoмплексные соединения, хорошо экстрагирующиеся органическими растворителями [3, 4]. Это открывает перспективы их применения в аналитической химии. Малая растворимость соединения антипирин-4-дитиокарбоновой кислоты с кобальтом использована для гравиметрического определения этого элемента [5].

Актуальной проблемой является разработка методов синтеза новых дитиокарбонových кислот с различными заместителями в их молекулах. Мы ставили перед собой задачу выяснить возможности получения сульфогруппу содержащих дитиокарбонových кислот из ароматических альдегидсульфокислот при обработке их полисульфидом аммония. Выяснилось, что 3-сульфобензальдегид и 3-сульфо-4-оксибензальдегид при кипячении в водном растворе с полисульфидом аммония легко переходят в аммониевые соли 3-сульфодитиобензойной кислоты и 3-сульфо-4-оксидитиобензойной кислоты, соответственно. При подкислении растворов аммониевых солей образуются свободные кислоты, которые благодаря хорошей растворимости остаются в растворе. Доказательством того, что альдегидные группы действительно преобразовались в тиолтионовые группы —CSSH , является тот факт, что полученные растворы дают очень чувствительные цветные реакции с рядом ионов тяжелых металлов. По цвету эти реакции в значительной мере сходны с реакциями изученных ранее [3, 4] дитиобензойной и α -дитионафтойной кислот. Соединения полученных нами дитиокарбонových кислот с ионами металлов растворимы в воде и не экстрагируются хлороформом. Однако экстракцию можно обеспечить введением в растворы хлорида дифенилгуанидина. Это доказывает наличие сульфогрупп в экстрагируемых соединениях.

Оказалось, что 3-сульфодитиобензойная кислота в растворе очень неустойчива. (Вероятно, происходит ее окисление.) В связи с этим не удалось ее выделить из раствора. Растворы 3-сульфо-4-оксидитиобензойной кислоты гораздо устойчивее. Ее можно выделить в твердом виде при помощи концентрированной соляной кислоты. Полученную таким образом 3-сульфо-4-оксидитиобензойную кислоту мы перекристаллизовывали растворением ее в воде и осаждением вновь газообразным

хлористым водородом. Кислота представляет собой красное мелкокристаллическое вещество, устойчивое при хранении на воздухе. Многократную перекристаллизацию в связи с недостаточным количеством вещества мы не могли осуществить и получить, таким образом, препарат достаточной чистоты для определения физических констант. Работа над усовершенствованием методики получения 3-сульфо-4-оксидитиобензойной кислоты будет продолжена.

3-Сульфo-4-оксидитиобензойная кислота. К 50 мл насыщенного водного раствора 3-сульфо-4-оксибензальдегида, полученного сульфированием 4-оксибензальдегида [6], прибавляют около 50 мл раствора полисульфида аммония. Нагревают 30 мин на водяной бане в колбе с обратным холодильником. Нейтрализуют 4 н. серной кислотой до слабокислой реакции и нагревают на водяной бане до прекращения выделения сероводорода. Отфильтровывают выпавшую серу и к раствору прибавляют небольшими порциями концентрированную соляную кислоту до тех пор, пока прибавление новой порции соляной кислоты не вызывает появления мути. Фильтруют, растворяют по возможности в меньшем объеме воды и осаждают 3-сульфо-4-оксидитиобензойную кислоту пропусканием газообразного хлористого водорода через раствор. Фильтруют и высушивают в сушильном шкафу при 50—60°C.

3-Сульфодитиобензойная кислота. Раствор этой кислоты получают аналогично. Исходным веществом служит 3-сульфобензальдегид, полученный сульфированием бензальдегида [7].

ВЫВОДЫ

1. Ароматические альдегидсульфокислоты взаимодействуют с полисульфидом аммония с образованием дитиокарбоновых кислот, содержащих сульфогруппу.

2. 3-Сульфодитиобензойная кислота в водном растворе легко окисляется. 3-Сульфо-4-оксидитиобензойная кислота гораздо устойчивее как в растворе, так и в кристаллическом виде.

Латвийский государственный университет им. П. Стучки

ZUR MÖGLICHKEIT DER SYNTHESE VON DITHIOCARBONSÄUREN, DIE EINE SULFOGRUPPE ENTHALTEN

G. Rudzitis, I. Curika, E. Jansons

ZUSAMMENFASSUNG

1. Durch Einwirkung von Ammoniumpolysulfid auf aromatische Aldehydsulfonsäuren entstehen eine Sulfogruppe enthaltende Dithiocarbonsäuren.

2. 3-Sulfodithiobenzoesäure oxydiert sich in wässriger Lösung leicht, während die 3-Sulfo-4-oxydithiobenzoesäure wie in der Lösung, so auch im kristallinen Zustand viel beständiger ist.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Bruni, T. G. Levi. — *Atti Linc.*, 1923, **32**, 5; *C.*, 1923, Nr. 3, 1642.
2. G. Bruni, T. G. Levi. — *Gazz.*, 1924, **54**, 389.
3. Э. Ю. Янсон, М. Д. Гертнер, Ю. А. Банковский. — Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1964, **57**, 53.
4. Э. Ю. Янсон, Я. П. Скривелис, Ю. А. Банковский. — Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1964, **57**, 59.
5. B. Janik, B. Sawicki. — *Microchim. acta*, 1965, Nr. 2, 386.
6. Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige (P. Friedländer), 1913, **10**, 215.
7. O. Wallach, M. Wüsten. — *Ber.*, 1883, **16**, 149.

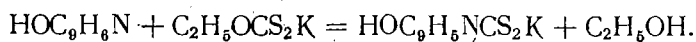
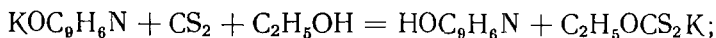
Г. П. Рудзит

МЕТОДЫ СИНТЕЗА ДИТИОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ
(Обзор)

Дитиокарбонные (карбодитионовые) кислоты $R-C \begin{matrix} \text{S} \\ \diagup \\ \text{SH} \end{matrix}$ известны давно, но только в последние годы началось их изучение как аналитических реагентов. Изучены некоторые аналитические свойства α -дитионафтойной [1—4], дитиобензойной [5—8], *n*-метилдитиобензойной [6—8], *n*-хлордитиобензойной [7] и циклогександитиокарбонной [9] кислот. Разработан высокочувствительный метод экстракционно-фотометрического определения молибдена при помощи дитиованилиновой кислоты [10]. Для гравиметрического или фотометрического определения кобальта предложена антипирин-4-дитиокарбонная кислота [11]. Свойство дитиокарбонных кислот образовывать с ионами металлов трудно-растворимые в воде и большей частью хорошо растворимые в органических растворителях интенсивно окрашенные соединения привлекает внимание химиков-аналитиков, и, несомненно, изучение этого класса соединений будет расширяться. Облегчению выбора метода для получения той или иной дитиокарбонной кислоты должен послужить настоящий обзор. В нем отражены все известные автору литературные источники, касающиеся синтеза указанного класса соединений. Опубликованный в 1962 году на китайском языке обзор [12], посвященный производным тиомочевины и дитиокарбонным кислотам, по отношению к последним является очень неполным и фактически содержит сведения лишь о немногих представителях данного класса.

Из дитиокарбонных кислот первой была синтезирована дитиобензойная кислота. Ее получил в 1866 году М. Флейшер [13] при кипячении хлористого бензилидена в спиртовом растворе с избытком гидросульфида калия; он установил суммарную формулу полученного соединения, но не расшифровал его структуру. Это было сделано позднее Г. Клингером [14], который подробно изучал указанную реакцию и доказал образование дитиобензойной кислоты. В 1868 году свинцовая соль дитиобензойной кислоты была получена А. Энгельгардом и сотрудниками [15] путем нагревания хлористого бензоила с сульфидом свинца. Они же [16] получили дитиобензойную и *n*-хлордитиобензойную кислоты воздействием сульфида калия на бензотрихлорид и *n*-хлорбензотрихлорид, соответственно.

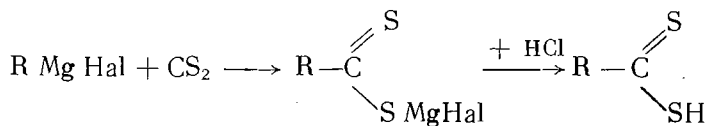
А. Липман и Ф. Флейшер в 1888 году [17] получили 8-оксихинолин-дитиокарбонную кислоту при взаимодействии 8-оксихинолината калия с сероуглеродом в спиртовой среде. По мнению авторов, реакция проходит в двух стадиях:



В первой стадии образуются 8-оксихинолин и этилксантогенат калия, в результате взаимодействия которых получается калиевая соль 8-оксихинолиндитиокарбоновой кислоты. Авторы показали, что синтез можно начинать со второй стадии и тот же конечный продукт получить, исходя из 8-оксихинолина и этилксантогената калия, нагреванием их под давлением в спиртовой среде. В отличие от маслообразной дитиобензойной кислоты свободная 8-оксихинолиндитиокарбоновая кислота представляет собой желто-коричневые кристаллы. Кристаллической является также соль аммония, в то время как бариевая соль аморфна. Не выяснено, в каком положении в молекуле находится тиолтионовая группа $-\text{CSSH}$; установлено только, что она находится у бензольного, а не у пиридинового ядра.

Аналогичным путем из этилксантогената калия и резорцина получена резорцилдитиокарбоновая (2,4-диоксидитиобензойная) кислота и пирогаллолдитиокарбоновая (2,3,4-триоксидитиобензойная) кислота [18] из пирогаллола и этилксантогената калия. Обе последних кислоты кристаллические, желтого цвета; полученные соли некоторых тяжелых металлов аморфны. Авторы указывают [17], что, по-видимому, аналогично можно получить дитиокарбоновые кислоты из других полифенолов, например гидрохинона, орцина и других.

В 1902 году Йозефом Губеном был разработан новый способ синтеза дитиокарбоновых кислот [19]. Этот метод основывается на взаимодействии магниорганических соединений с сероуглеродом:



Таким путем была синтезирована дитиофенилуксусная кислота [19, 20] с применением хлористого бензила в качестве исходного продукта для получения магниорганического соединения. Аналогично получены: дитиобензойная кислота из бромбензола [20], α -дитионафтойная кислота из α -бромнафталина [20], *n*-бромдитиобензойная кислота из *n*-дибромбензола [20], дитиоуксусная кислота из йодистого метила [21], дитиопропионовая кислота из бромистого этила [22], *n*-дитиомасляная кислота из бромистого *n*-пропила [22], дитионизовалериановая кислота из бромистого изобутила [22], дитионизокапроновая кислота из бромистого изоамила [22]. Все полученные кислоты маслообразны, с неприятным запахом; они легко окисляются кислородом воздуха. Получены также некоторые соли указанных кислот.

Из пиненгидрохлорида (борнилхлорида) [23] по этой же схеме (через магниорганическое соединение) была синтезирована гидропинендитиокарбоновая кислота. Она представляет собой быстро разлагающееся коричневое масло.

Следует отметить, что в вышеупомянутых работах дитиокарбоновые кислоты названы карбитиокислотами. Так, дитиобензойная кислота называется фенолкарбитиокислотой, дитиоуксусная — метилкарбитиокислотой и т. д. Такая терминология иногда встречается и в более поздних работах других авторов.

По этому методу [19—23] синтезирован ряд других дитиокарбоновых кислот. α -Пирролдитиокарбоновая кислота [24—25] представляет собой темно-коричневое масло, легко окисляющееся кислородом воздуха. Аналогичные свойства имеют β -индолдитиокарбоновая и α -метил- β -индолдитиокарбоновая кислоты [25]. Получены в кристаллическом виде некоторые их соли. Описан метод получения 2-изопропил-5-метил-

дитиобензойной кислоты [26], исходя из 2-бром-*n*-цимола, который получается бромированием *n*-цимола. Кислота представляет собой красное масло, ее эфирный раствор устойчив в течение нескольких месяцев. Получен ряд солей 2-изопропил-5-метилдитиобензойной кислоты и смешанные соли последней и уксусной кислоты [26]. В виде вязких красных масел получены *n*-метилдитиобензойная [27] и циклогександитиокарбоновая [28] кислоты. Последняя устойчива в большинстве органических растворителей. Устойчивы также все ее соли.

Целый ряд дитиокарбоновых кислот по вышеупомянутому методу [19—23] получили бельгийские исследователи. Из них отметим только ранее не упомянутые соединения, а также те, которые получены бельгийскими химиками в кристаллическом виде, но ранее были описаны как маслообразные. Получены *o*-метилдитиобензойная кислота [29] в виде масла и *n*-метилдитиобензойная кислота [29] в виде темно-фиолетовых кристаллов с температурой плавления ниже 40° С (в работе [27] описана как маслообразная). β -Дитионафтойная кислота [30] представляет собой фиолетовое кристаллическое вещество с температурой плавления около 50° С, а *n*-бромдитиобензойная кислота [30] — кристаллическое вещество такого же цвета с температурой плавления около 35° С (в работе [20] описана как маслообразная). Получена *n*-хлордитиобензойная кислота [31] в виде красно-фиолетовых кристаллов с температурой плавления около 30° С (в работе [16] описана как маслообразная).

Из соответствующего магнийорганического соединения воздействием на него сероуглеродом синтезирована α -пиридиндитиокарбоновая (дитиопиколиновая) кислота [32].

Сравнительно простой метод получения дитиокарбоновых кислот показан в работах [33—35]. Метод основан на взаимодействии ароматических альдегидов с персульфидом водорода, в результате чего альдегидная группа преобразовывается в тиолтионовую. Реакцию необходимо проводить в присутствии хлорида цинка или хлористого водорода. Таким путем были получены дитиобензойная, дитиосалициловая и *n*-метоксидитиобензойная кислоты [33—35]. Обе последние являются кристаллическими веществами, но на воздухе быстро окисляются. Получен также ряд солей указанных кислот [35]. Сведения о необходимом для синтеза персульфиде водорода содержатся в работах [36—39].

Г. Бруни и Т. Г. Леви [40—43] установили, что для получения дитиокарбоновых кислот из ароматических альдегидов вместо персульфида водорода можно использовать полисульфид аммония. Указанными авторами получены: из салицилового альдегида — дитиосалициловая кислота [42], из анисового альдегида — *n*-метоксидитиобензойная кислота [42], из протокатехового альдегида — дитиопротокатеховая кислота [42], из ванилина — дитиованилиновая кислота [42], из пипероналя — дитиопиперониловая кислота [42], из коричного альдегида — дитиокоричная кислота [43]. Получен ряд солей указанных кислот. Аналогично ароматическим альдегидам с полисульфидом аммония взаимодействует фурфурол с образованием дитиопирозлиевой кислоты [40, 42]. Получены кристаллические цинковая и свинцовая соли [42] и α -фенилгуанилгуанидиниевая соль [44] последней.

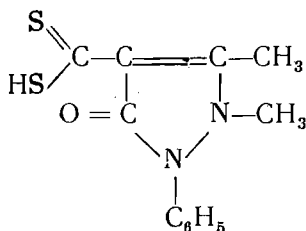
Описан [45] метод получения дитиокарбоновых кислот из тиоиминоэфиров. При их обработке сероводородом образуются эфиры дитиокарбоновых кислот, омылением которых спиртовым раствором КОН получают калиевые соли, а затем обработкой соляной кислотой — свободные дитиокарбоновые кислоты. По этому методу из этилового эфира тиоиминоуксусной кислоты была получена дитиоуксусная кислота, из других соответствующих тиоиминоэфиров получены дитиопропионовая,

дитиобензойная, дитиофенилуксусная и *n*-метилдитиобензойная кислоты [45]. Получена также ранее не известная тетрагидрошавелевая кислота в виде оранжевой вязкой жидкости [45].

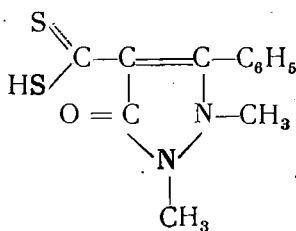
Т. Г. Леви [46—48] синтезировал дитиоуравьиную кислоту воздействием сульфида калия или натрия на хлороформ. Получен ряд солей этой кислоты. Установлено [48], что молекула дитиоуравьиной кислоты является тримером.

При обработке γ -трихлорметилпиридина (полученного хлорированием γ -пиколина) гидросульфидом калия синтезирована калиевая соль γ -пиридиндитиокарбонной (дитиоизоникотиновой) кислоты [49]. Калиевая соль представляет собой красно-бурые игольчатые кристаллы [49].

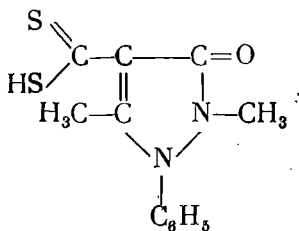
Дитиокарбонные кислоты изомерных антипиринов можно получить омылением их этиловых эфиров при помощи гидросульфида калия [50—52]. Исходными веществами для получения этилового эфира антипирин-4-дитиокарбонной кислоты служат антипирин, сероуглерод и бромистый этил. Реакция проходит в присутствии безводного хлорида алюминия [50].



Антипирин-4-дитиокарбонная кислота



Изоантипирин-4-дитиокарбонная кислота



3-Антипирин-4-дитиокарбонная кислота

Аналогично получают этиловые эфиры 3-антипирин-4-дитиокарбонной кислоты [53] и изоантипирин-4-дитиокарбонной кислоты [52]. Дитиокарбонные кислоты антипиринов представляют собой кристаллические вещества с относительно высокой температурой плавления (180—190° С) [50, 52]. Кислород воздуха на антипирин-4-дитиокарбонную кислоту не действует [50].

С ионами металлов взаимодействуют все дитиокарбонные кислоты, однако не все одинаково пригодны для аналитической химии. Существенным недостатком многих является их неустойчивость по отношению к кислороду воздуха, который окисляет дитиокарбонные кислоты, вероятно, в соответствующие дисульфиды.

Поэтому первоочередной задачей является получение трудноокисляющихся кислот. Хотя, как показано выше, отдельные такие дитиокарбонные кислоты уже синтезированы, проблема далеко еще не разрешена. Дело в том, что химикам-аналитикам необходимо исследовать широкий ассортимент соединений одного класса, чтобы среди них отыскать наиболее ценные. Реакции дитиокарбонных кислот с ионами

металлов отличаются высокой чувствительностью. Используя те знания, которые имеются относительно влияния строения молекулы реагента на его аналитические свойства, необходимо направить синтез новых дитиокарбоновых кислот в сторону получения селективно действующих на ионы металлов. Следует также установить связь между строением молекул дитиокарбоновых кислот и их устойчивостью против окисления.

Решение этих задач связано с синтезом большого числа новых дитиокарбоновых кислот. Для этой цели пригодны, на наш взгляд, все основные вышеописанные методы.

ВЫВОДЫ

Рассмотрены все известные автору методы синтеза дитиокарбоновых кислот. Перечислены все соединения, синтезированные различными методами.

*Латвийский государственный
университет им. П. Стучки*

DIE METHODEN DER SYNTHESE VON DITHIOCARBONSAUREN (Übersicht)

G. Rudzitis

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird über alle dem Autor bekannte Methoden der Synthese von Dithiocarbonsäuren berichtet. Hier sind alle Verbindungen, die mit Hilfe verschiedener Methoden hergestellt worden sind, aufgezählt.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Ю. Янсон, М. Д. Гертнер, Ю. А. Банковский. — Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1964, 57, 53.
2. М. Д. Гертнер, Э. Ю. Янсон, В. Р. Поммере. — Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1967, 88, 59.
3. Ю. А. Банковский, М. Д. Гертнер, Э. Ю. Янсон. — Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1967, 88, 57.
4. Р. К. Буман, М. Д. Гертнер, Э. Р. Буман. — Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1967, 88, 103.
5. Э. Ю. Янсон, Я. П. Скривелис, Ю. А. Банковский. — Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1964, 57, 59.
6. Я. П. Скривелис, Э. Ю. Янсон, Р. С. Лаздынь, — Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1967, 88, 63.
7. Я. П. Скривелис, Э. Ю. Янсон, Ю. А. Банковский. — Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1967, 88, 107.
8. Я. П. Скривелис, Э. Ю. Янсон, А. О. Абелтынь, Р. С. Лаздынь. — Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1967, 88, 69.
9. А. А. Апсит, Э. Ю. Янсон, Е. Э. Адияне. — Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1967, 88, 83.
10. Г. П. Рудзит, А. К. Кауке, Э. Ю. Янсон. — Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1967, 88, 93.
11. B. Janik, B. Sawicki. — *Microchim. acta*, 1965, Nr. 2, 386; B. Janik, B. Sawicki, J. Weyers. — *Microchim. acta*, 1965, Nr. 5—6, 810.
12. Shang Hsing-chiang. — *Huaxue Tongbao*, 1962, No. 6, 29.
13. M. Fleischer. — *Ann. Chem. Pharm.*, 1866, 140, 234.
14. H. Klinger. — *Ber.*, 1882, 15, 861.
15. A. Engelhardt, P. Latschinoff, S. Malyscheff. — *Z. Chem.*, 1866, 11, 353.
16. A. Engelhardt, P. Latschinoff. — *Z. Chem.*, 1866, 11, 455.

17. E. Lippmann, F. Fleissner. — *Monatsh. Chem.*, 1888, 9, 296.
18. E. Lippmann. — *Monatsh. Chem.*, 1889, 10, 617.
19. J. Houben, L. Kesselkaul. — *Ber.*, 1902, 35, 3695.
20. J. Houben. — *Ber.*, 1906, 39, 3219.
21. J. Houben, H. Pohl. — *Ber.*, 1907, 40, 1303.
22. J. Houben, H. Pohl. — *Ber.*, 1907, 40, 1725.
23. J. Houben, H. Doescher. — *Ber.*, 1906, 39, 3503.
24. C. M. McCay, C. L. A. Schmidt. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1926, 48, 1933.
25. B. Oddo, Q. Mingoia. — *Gazz.*, 1926, 56, 782.
26. A. S. Wheeler, C. L. Thomas. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1928, 50, 3106.
27. R. W. Bost, W. J. Mattox. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, 52, 332.
28. R. W. Bost, W. W. Williams. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, 52, 4991.
29. M. H. Wuyts. — *Bull. Belg.*, 1929, 38, 195.
30. M. H. Wuyts, L. Berman, A. Lacourt. — *Bull. Belg.*, 1931, 40, 665.
31. M. H. Wuyts, H. Koesck. — *Bull. Belg.*, 1932, 41, 196.
32. Англ. пат. 829243, от 2 марта 1960 года; С. А., 1960, 54, 21139.
33. Герм. пат. 214888, от 27 октября 1908 года; С., 1909, № 2, 1780.
34. J. Bloch, F. Höhn, G. Bugge. — *J. pr. Chem.*, 1910, 82, 473.
35. F. Höhn, J. Bloch. — *J. pr. Chem.*, 1910, 82, 486.
36. J. Bloch, F. Höhn. — *Ber.*, 1908, 41, 1961.
37. J. Bloch, F. Höhn. — *Ber.*, 1908, 41, 1971.
38. J. Bloch, F. Höhn. — *Ber.*, 1908, 41, 1975.
39. J. Bloch. — *Ber.*, 1908, 41, 1980.
40. G. Bruni. — *India Rubber Journ.*, 1922, 64, 937; С., 1923, Nr. 2, 261.
41. Герм. пат. 403123, от 22 декабря 1922 года; С., 1925, Nr. 1, 1240.
42. G. Bruni, T. G. Levi. — *Atti Linc.*, 1923, 32, 5; С., 1923, Nr. 3, 1642.
43. G. Bruni, T. G. Levi. — *Gazz.*, 1924, 54, 389.
44. E. Romani. — *Caoutchouc et Guttapercha*, 1923, 20, 12005; С., 1924, Nr. 1, 2829.
45. Y. Sakurada. — *Memoirs Coll. Science Engin. Imp. Univ. Kyoto*, 1926, 10, 79; С., 1927, Nr. 1, 1301.
46. T. G. Levi. — *Gazz.*, 1924, 54, 395.
47. T. G. Levi. — *Atti Linc.*, 1923, 32, 569; С., 1923, Nr. 3, 1261.
48. T. G. Levi. — *Atti Linc.*, 1929, 9, 170, С., 1929, Nr. 1, 2633. С. А., 1958, 52, 201331.
49. H.—B. König, W. Siefken, H. A. Offe. — *Ber.*, 1954, 87, 825.
50. K. Bodendorf, A. Popelak. — *Arch. Pharm.*, 1952, 285, 310.
51. B. Janik, A. Kocwa, J. Zagala. — *Dissertationes Pharm.*, 1958, 10, 143; С., 1923, Nr. 3, 1261.
52. B. Janik. — *Dissertationes Pharm.*, 1961, 13, 27; ПЖХ, 1962, 9Ж232.
53. A. Kocwa. — *Dissertationes Pharm.*, 1949, 1, 55; С. А., 1950, 44, 1490.

А. П. Апинис, Э. Э. Круминя, Б. И. Янякална

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ЗАВОДА ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОМАССЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ ВИТАМИН В₁₂

Ресурсы витамина В₁₂ в природе невелики. Витамин В₁₂ встречается в животных и рыбных продуктах, его синтезируют бактерии и актиномицеты.

В Советском Союзе под руководством проф. В. Н. Букина разработан метод получения биомассы, содержащей витамин, путем термофильного метанового брожения, используя смешанную культуру бактерий, на субстрате ацетоно-бутиловой барды или барды спиртового брожения. Эта культура содержит микроорганизмы, которые способны разрушать сложные органические вещества и продукты их расщепления. Во время процесса можно различить две фазы: разрушение высокомолекулярных веществ (белков и углеводов) и брожение метана. В результате симбиоза этих бактерий разрушаются органические вещества и образуются газы, содержащие СН₄, СО₂, Н₂. Все эти микроорганизмы способны синтезировать витамин В₁₂, особенно бактерии метанового брожения [1—3].

В Латвийской ССР в Калкунах построена фабрика, где на базе спиртовой барды получают биомассу, содержащую витамин В₁₂, которую используют в птицеводстве и скотоводстве.

Все же, принимая во внимание, что в будущем биохимический метод получения этилового спирта будет заменен более перспективным синтетическим методом получения этилового спирта из этилена, а бутадиев для производства синтетического каучука все в больших размерах будут получать из бутана и бутилена, в дальнейшем уменьшится количество спиртовой барды. Это заставляет химиков искать другое сырье для термофильного метанового брожения.

Во многих отраслях биохимической промышленности, производящих биологически активные вещества с использованием различных микроорганизмов, образуются отходы, богатые органическими веществами.

Объектом наших исследований были отходы завода биохимических препаратов: мицелий *Aspergillus niger* и ферментационная барда, которая остается после выделения лимонной кислоты. За год на фабрике образуется 150 т мицелия и 2000 м³ барды. После сушки до 16%-ной влажности мицелий используют для кормления скота, а барда выбрасывается в канализацию.

Эти продукты богаты органическими веществами. Мицелий содержит 30—40% сухих веществ (25—35% органических веществ; 2—3% минеральных веществ). В одном литре барды 90—110 г сухих веществ (70—80 г/л органических веществ; 25—30 г/л минеральных веществ); 10—20 г/л углеводов; рН 6,6. Барда по количеству органических веществ близка к спиртовой барде.

В термофильном метановом брожении в качестве субстрата использовали суспензию гомогенизированного мицелия в воде и барду как в отдельности, так и вместе, добавляя также Со²⁺.

Для ферментации использовали колбы емкостью 1 л, помещенные в термостат при 56—57° С и соединенные с устройством накопления и измерения газов. В ходе процесса следили за количеством выделенных газов, рН, количеством летучих жирных кислот и синтезированного витамина В₁₂. рН определяли рН-метром ЛП-58, количество газов — газометром, жирные кислоты отдистиллировали водяным паром в присутствии MgSO₄ и H₂SO₄. Состав определяли распределительной хроматографией в колонке, заполненной силикагелем, и элюировали раствором бутилового спирта в хлороформе [4]. Витамин В₁₂ определяли микробиологическим путем с помощью пробирочного метода, используя как тест-организм культуру бактерий *E. coli* 113—3 [5].

ФЕРМЕНТАЦИЯ МИЦЕЛИЯ

Смешанную культуру бактерий термофильного метанового брожения в течение 45 сут адаптировали на субстрате, содержащем спиртовую барду и гомогенизат, постепенно снижая количество спиртовой барды и повышая количество мицелия.

Таблица 1

Количество обменной жидкости, %	Периодичность анализа	Состав субстрата, г/100 мл		рН	Коэффициент выделенных газов	Летучие жирные кислоты (г уксусной кислоты на 100 мл раствора)	Количество витамина В ₁₂ , мкг/л
		на орган. массу	на мицелий				
10 (ежедневный обмен)	16	2,0	7,5	8,0—8,5	8—10	0,2—0,3	1050
10 (через день)	17	3,8	15,0	8,4—8,6	18—20	0,1—0,15	—
10 „	7	5,0	20,0	8,6	20—25	0,86	3000
10 „	11	7,0	27,0	8,5—9,0	32—38	0,43	3200—4000
10 „	6	8,5	35,0	8,7—5,4	30—7	1,04	1700

Примечание. Коэффициент выделенного газа указывает отношение объема газа к количеству обменного субстрата.

Из табл. 1 видно, что после ежедневного обмена части жидкости брожение происходит нормально, если субстрат не содержит более 2% органических веществ. Увеличивая количество органической массы в субстрате, обмен можно производить только через день, иначе жидкость прокисает. Исследуя динамику брожения в период одной смены, получаем следующие данные (меняя 100 мл раствора, содержащего 20 г мицелия):

Время после обмена, ч	Объем выделенного газа, мл	рН
0	0	8,9
5	400	7,4
16	800	7,8
26	1400	8,6
33	1800	8,6
39	2100	8,6
48	2600	8,9

После обмена жидкости сначала быстрее происходит процесс гниения; брожение метана активнее происходит во втором периоде.

С увеличением количества органической массы от 2 до 3,8 г на 100 мл обмениваемого раствора и сменой через день брожение происходит полнее, количество жирных кислот в растворе уменьшается наполовину. При таких же условиях обмена количество органической массы в субстрате можно увеличить до 7 г/100 мл, т. е. в 3,5 раза, и получить раствор с относительно большим количеством витамина В₁₂: 3000—4000 мкг/л.

Когда количество органической массы равно 8,5 г/100 мл, брожение тормозится и раствор скисает. Если не добавлять свежую жидкость и выдерживать ферментационный раствор в таком состоянии, то рН не увеличивается, хотя в течение некоторого времени происходит выделение газов, т. е. брожение метана. Количество витамина В₁₂ падает. Это указывает на то, что с увеличением кислотности среды процессы гниения происходят быстрее, образуется больше органических кислот, мешающих воздействию метановых бактерий.

Если жидкость скисает, добавка метанола ускоряет метановое брожение. При четырехкратном добавлении по 10 мл метанола рН увеличивается от 7,0 до 8,5, сильно возрастает количество выделенных газов, количество витамина В₁₂ в жидкости увеличивается от 1500 мкг/л до 4000 мкг/л.

Состав летучих жирных кислот при нормальном брожении и рН 8,0 следующий (%):

масляная кислота и высшие жирные кислоты	2,9;
пропионовая кислота	22,6;
уксусная кислота	74,5.

ФЕРМЕНТАЦИЯ БАРДЫ

Смешанная культура бактерий термофильного метанового брожения и в этом случае в течение одного месяца адаптирована в барде лимонной кислоты. Для ферментации использована чистая барда лимонной кислоты. Получены следующие данные. Если каждые два дня менять 7,5% раствора, брожение субстрата, содержащего 50 г/л органических веществ, происходит при рН 8,5—9,0, коэффициент выделенных газов 21—26, количество летучих жирных кислот 0,17 г/100 мл и количество витамина В₁₂ 1000—1600 мкг/л ферментационной жидкости. Как и при ферментации мицелия, после обмена брожение метана происходит медленнее; рН сначала падает, а потом возрастает.

При увеличении количества органической массы до 6,7 г/100 мл и смене жидкости через каждые два дня раствор скисает. рН раствора в течение 14 дней падает от 9,0 до 7,5, снижается также и количество витамина В₁₂ до 500—700 мкг/л, а количество летучих жирных кислот возрастает до 1,68 г/100 мл.

ФЕРМЕНТАЦИЯ БАРДА + МИЦЕЛИЙ

Для ферментации использован субстрат, содержащий гомогенизованный мицелий и барду лимонной кислоты. В конце брожения субстрата получены следующие результаты. (См. табл. 2.)

Из табл. 2 видно, что брожение в этом случае протекало в сильно щелочной среде, коэффициент выделенных газов очень высок. Обычно брожение протекает при сравнительно высоком содержании органических веществ в субстрате (8,9 г/100 мл). Количество витамина В₁₂ при

Таблица 2

Количество обменной жидкости, %	Периодичность анализа	Состав субстрата, г/100 мл		рН	Коэффициент выделенных газов	Летучие жирные кислоты (г уксусной кислоты на 100 мл раствора)	Количество витамина В ₁₂ , мкг/л
		на орган. массу	на мицелий				
7,5	5	1,35	2,0	8,9—9,0	20—25	0,8	1300
10,0	12	2,7	4,1	9,0—9,5	30—40	0,65	2600
10,0	18	3,5	5,4	9,0—9,5	35—50	0,90	3000
10,0	18 от начального количества этого состава	3,5	5,4	9,0—9,5		1,30	1200
10,0	40 от начального количества этого состава	3,5	5,4	9,0—9,5		0,86	1700

Примечание. Обмен и добавление свежего раствора проводили через каждые два дня.

содержании органических веществ в субстрате 7—9% составляет 3000 мкг/л, однако из-за большой величины рН его количество в растворе при длительной ферментации начинает уменьшаться. Непрерывную ферментацию нельзя длительно продолжать, так как в растворе накапливается большое количество минеральных веществ.

Состав летучих жирных кислот следующий (%):

масляная кислота и высшие жирные кислоты 58—63;
 пропионовая кислота следы;
 уксусная кислота 36—41.

ВЫВОДЫ

1. Отходы при производстве лимонной кислоты (*Aspergillus niger*, мицелий и барда, в особенности смесь обоих) являются ценным сырьем в получении биомассы, содержащей витамин В₁₂.

2. Оптимальная концентрация при сбраживании только суспензии мицелия (обменивая через каждые два дня 10% раствора) составляет 25—30 г на 100 мл, если мицелий содержит 73% влажности; количество полученного витамина в растворе 3000—4000 мкг/л. Сбраживая барду, через каждые два дня можно заменить 7,5% раствора свежей бардой, при этом содержание витамина в растворе достигает 1000—1600 мкг/л. Оптимальная концентрация при сбраживании субстрата, содержащего мицелий и барду, составляет 13 г мицелия и 80 мл барды на 100 мл, если обменивать через каждые два дня 10% раствора (органическая масса 8—9 г на 100 мл). Количество витамина В₁₂ в растворе превышает 3000 мкг/л.

3. Ферментацию мицелия и барды и их смеси нельзя проводить длительно.

4. В ходе ферментации намечаются два периода: первый — процесс гниения (после добавления свежего субстрата), в котором уменьшается рН и количество выделяемых газов; второй — метановое брожение, при котором увеличивается рН и количество выделяемых газов.

5. Если брожение проводится при высоком рН (больше 9), то в конце брожения (перед обменом) в растворе довольно много масляной кислоты и высших жирных кислот; при рН 8,0 содержание этих кислот незначительно (главным образом — уксусная кислота).

*Латвийский государственный
университет им. П. Стучки*

UTILISATION OF LEAVINGS FROM CITRIC ACID PRODUCTION FOR OBTAINING BIOMASS CONTAINING VITAMINE B₁₂

A. Apinis, E. Krūmiņa, B. Jāņakalna

SUMMARY

Leavings from citric acid production — mycelium of *Aspergillus niger* and the liquid remaining after separation of the citric acid can be used as substratum for thermophilic methane fermentation, fermented solution containing about 3000 mkg/l of vitamine B₁₂.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Букин, Э. Д. Михлин, В. Я. Быховский, Е. С. Панцхава, М. С. Логошкин. — Витаминные ресурсы и их использование. Сб. V. М., Изд-во АН СССР, 1964.
2. В. Я. Быховский, Е. С. Панцхава. — Витаминные ресурсы и их использование. Сб. VI. М., Изд-во АН СССР, 1965.
3. М. К. Зейле. Микрофлора термофильного метанового брожения спиртовой барды и биосинтез витамина B₁₂. Автореферат канд. дисс. Рига, 1966.
4. R. Daugerts u. c. Gaistošo taukskābju kvantitatīvā noteikšana ar hromatografijas metodi. — Latvijas lopkopības un veterinārijas zinātniski-pētnieciskā institūta raksti, 1962., 13.
5. Л. С. Куцева. — Витаминные ресурсы и их использование. Сб. III. М., Изд-во АН СССР, 1955.

СОДЕРЖАНИЕ

Программированное обучение

- Ф. Г. Фельдман.* Опыт применения некоторых элементов программированного обучения в курсе аналитической химии 3

Физическая химия

- Г. К. Года.* Физико-химическое изучение системы $KCl-H_3BO_3-H_2O$ при $25^\circ C$ 11
Р. К. Буман, У. Я. Алкснис, Л. О. Фриш, Д. Б. Штейна. О связи сорбционных свойств кристаллических гидроокисей алюминия со спектрами отражения некоторых сорбированных красителей 17

Кристаллография

- Г. К. Года, П. Я. Кука.* Форма кристаллов синтетических боратов кальция 23

Неорганическая химия

- Р. К. Буман, А. Р. Вейс, Ю. И. Индулен.* Термографическое изучение смесей кристаллических гидроокисей алюминия 29
Г. К. Года, Г. К. Крума. Октобораты рубидия и цезия со щелочноземельными металлами 33
Р. К. Буман, И. Я. Карлсоне, А. Р. Вейс, А. Я. Берзинь. Сорбция из неводных растворов на кристаллических гидроокисях алюминия в динамических условиях 41
Р. К. Буман, М. А. Олге, А. Р. Вейс, Х. Б. Узийс. О разделении простейших нитроанилинов и нитрофенолов на тонких слоях кристаллических гидроокисей алюминия 47
Г. К. Года, Р. К. Буман, П. Я. Кука. Кристаллические бораты кальция для сельского хозяйства 51

Аналитическая химия

- Ю. А. Банковский, М. Д. Гертнер, Э. Ю. Янсон.* Исследование α -дитионафтойной кислоты и ее производных. II. Ониевые соли α -дитионафтойной кислоты 57
М. Д. Гертнер, Э. Ю. Янсон, В. Р. Поммере. Исследование α -дитионафтойной кислоты и ее производных. III. Состав и интервалы экстракции α -дитионафтоатов 59
Я. П. Скривелис, Э. Ю. Янсон, Р. С. Лаздынь. Исследование дитиобензойной кислоты и ее производных. III. Константы экстракции, константы диссоциации и спектры поглощения *p*-метилдитиобензойной кислоты 63
Я. П. Скривелис, Э. Ю. Янсон, А. О. Абелтынь, Р. С. Лаздынь. Исследование дитиобензойной кислоты и ее производных. IV. Определение функций образования дитиобензоатов и *p*-метилдитиобензоатов 69
В. К. Берзиня, Э. Ю. Янсон, В. А. Седола. Применение галоген- и метилпроизводных 8-меркаптохинолина для амперометрического определения некоторых металлов 75
А. А. Апсит, Э. Ю. Янсон, Е. Э. Адияне. Спектрофотометрические исследования некоторых внутрикомплексных соединений циклогександитиокарбоновой кислоты 83
В. К. Берзиня, Э. Ю. Янсон, Р. В. Зинченко. Амперометрическое титрование золотохлористоводородной кислоты 5-бром-8-меркаптохинолином 89
Г. П. Рудзит, А. К. Кауке, Э. Ю. Янсон. Взаимодействие ионов молибдена с дитиованилиновой кислотой 93

<i>А. И. Бусев, Г. П. Рудзит, М. Я. Дзинтарниекс, А. К. Кауке.</i> Влияние воды на растворимость дифенилгуанидиниевых солей соединения молибдена с тиогликолевой кислотой в органических растворителях	99
<i>Р. К. Буман, М. Д. Гертнер, Э. Р. Буман.</i> Изучение разделения некоторых α -дитионафтоатов на гидраргиллите методом тонкослойной хроматографии	103

Органическая химия

<i>Я. П. Скривелис, Э. Ю. Янсон, Ю. А. Банковский.</i> Исследование дитиобензойной кислоты и ее производных. II. Тетраэтиламмониевые соли дитиобензойной, <i>n</i> -метилдитиобензойной и <i>n</i> -хлордитиобензойной кислот	107
<i>Г. П. Рудзит, И. А. Цурика, Э. Ю. Янсон.</i> О возможности синтеза дитиокарбоновых кислот, содержащих сульфогруппу	111
<i>Г. П. Рудзит.</i> Методы синтеза дитиокарбоновых кислот	113

Биохимия

<i>А. П. Апинис, Э. Э. Круминя, Б. И. Янякална.</i> Использование отходов за- вода лимонной кислоты для получения биомассы, содержащей витамин В ₁₂	119
--	-----

CONTENTS

Programmed Instruction

- F. Feldmanis*. Experience in using some elements of programmed instruction in the course of analytical chemistry 9

Physical Chemistry

- H. Gode*. Physico-chemical investigation of the system $\text{KCl}-\text{H}_3\text{BO}_3-\text{H}_2\text{O}$ at 25°C 14
- R. Būmans, U. Alksnis, L. Frish, D. Steina*. On the relation between the sorptive properties of crystalline hydroxides of aluminium with the reflexion spektra of some sorbed dyes 21

Crystallographie

- H. Gode, P. Kūka*. The crystalline form of synthetic calcium borates 27

Inorganic Chemistry

- R. Būmans, A. Veiss, J. Indulēns*. Thermographic investigations of mixtures of crystalline aluminium hydroxides 32
- H. Gode, G. Krūma*. Octoborates of rubidium and caesium with alkaline earth metals 38
- R. Būmans, I. Karlson, A. Veiss, A. Bērziņš*. The sorbtion from nonaqueous solutions on crystalline aluminium hydroxides at dynamic conditions 46
- R. Būmans, M. Olte, A. Veiss, H. Ūzijs*. On the separation of the simplest nitroanilines and nitrophenoles on thin layers of crystalline aluminium hydroxides 50
- H. Gode, R. Būmans, P. Kūka*. Crystalline calcium borates as fertilizers 56

Analytical Chemistry

- J. Bankovskis, M. Gertnere, E. Jansons*. Investigation of the α -dithionaphtenic acid and its derivatives. II. Onium salts of the α -dithionaphtenic acid 58
- M. Gertnere, E. Jansons, V. Pommere*. Investigation of the α -dithionaphtenic acid and its derivatives. III. The composition and the intervals of extraction for α -dithionaphtoate 62
- J. Skrivēlis, E. Jansons, R. Lazdiņa*. Investigation of the dithiobenzoic acid and its derivatives. III. Extraction constants, dissociation constants and absorbtion spektra of *p*-methyldithiobenzoic acid 67
- J. Skrivēlis, E. Jansons, A. Ābeltiņa, R. Lazdiņa*. Investigation of the dithiobenzoic acid and its derivatives. IV. Determination of the Bjerrum's functions of dithiobenzoates and *p*-methyldithiobenzoates 72
- V. Bērziņa, E. Jansons, V. Sedola*. The application of halogen- and methyl derivatives of 8-mercaptoquinoline for the amperometric determination of some metals 82
- A. Apsītis, E. Jansons, J. Adijāne*. Spectrophotometric investigations of some chelates of the cyclohexandithiocarbonic acid 88
- V. Bērziņa, E. Jansons, R. Zintschenko*. The amperometric titration of aurichloric acid with 5-brome-8-mercaptoquinoline 92
- G. Rudzītis, A. Kauķe, E. Jansons*. Reaction of ions of molibdenum with dithiovanilinic acid 97
- A. Busev, G. Rudzītis, M. Dzintarnieks, A. Kauķe*. The influence of water on the solubility of diphenylguanidine salts of molibdenic compounds with thioglycolic acid in organic solvents 101
- R. Būmans, M. Gertnere, E. Būmane*. Investigation of the separation of some α -dithionaphtenates on hydrargillite with the method of TLC 105

Organic Chemistry

<i>J. Skrivēlis, E. Jansons, J. Bankovskis.</i> Investigation of dithiobenzoic acid and its derivatives. II. Tetraethylammonium salts of dithiobenzoic, <i>p</i> -methylbenzoic and <i>p</i> -chlorodithiobenzoic acids	109
<i>G. Rudzītis, I. Curika, E. Jansons.</i> On the possibility of the synthesis of dithiocarbonic acids containing one sulphogroup	112
<i>G. Rudzītis.</i> Methods of the synthesis of dithiocarbonic acids	117

Biochemistry

<i>A. Apinis, E. Krūmiņa, B. Jāņakalna.</i> Utilisation of leavings from citric acid production for obtaining biomass containing vitamine B ₁₂	123
---	-----

CONTENU

Enseignement programmé

<i>F. Feldmanis</i> . L'application de quelques éléments de l'enseignement programmé dans le cours de chimie analytique	9
---	---

Chimie physique

<i>H. Gode</i> . Le système $KCl-H_3BO_3-H_2O$ à 25°C	14
<i>R. Būmans, U. Alksnis, L. Frisch, D. Steina</i> . Sur la relation entre les propriétés sorptives des hydroxydes d'aluminium cristallisés et des spectres de réflexion de quelques matières colorantes sorbées	21

Cristallographie

<i>H. Gode, P. Kūka</i> . La forme des cristaux des borates de calcium synthétiques	27
---	----

Chimie minérale

<i>R. Būmans, A. Veiss, J. Indulēns</i> . Recherche thermographique des mélanges des hydroxydes d'aluminium cristallisés	32
<i>H. Gode, G. Krūma</i> . Les octoborates de rubidium et de caesium avec des métaux alcalino-terreux	38
<i>R. Būmans, J. Karlson, A. Veiss, A. Bērziņš</i> . La sorption des solutions non aqueuses sur les hydroxydes d'aluminium cristallisés sous conditions dynamiques	46
<i>R. Būmans, M. Olte, A. Veiss, H. Ūzijs</i> . La séparation des nitroanilines et nitrophénols simples au moyen de couches minces d'hydroxydes d'aluminium cristallisés	50
<i>H. Gode, R. Būmans, P. Kūka</i> . Les borates de calcium cristallisés pour l'agriculture	56

Chimie analytique

<i>J. Bankovskis, M. Gertnere, E. Jansons</i> . Recherches de l'acide α -dithionaphténique et de ses dérivés. II. L'obtention des sels d'onium de l'acide α -dithionaphténique	58
<i>M. Gertnere, E. Jansons, V. Pommere</i> . Recherches de l'acide α -dithionaphténique et de ses dérivés III. La composition et les intervalles d'extraction des α -dithionaphtates	62
<i>J. Skrivelis, E. Jansons, R. Lazdiņa</i> . Recherches de l'acide dithiobenzoïque et de ses dérivés. III. Les constantes d'extraction et celles de dissociation et les spectres d'absorption de l'acide <i>p</i> -méthylthiobenzoïque	67
<i>J. Skrivelis, E. Jansons, A. Abeltiņa, R. Lazdiņa</i> . Recherches de l'acide dithiobenzoïque et de ses dérivés. IV. La détermination de la fonction de Bjerrum de dithiobenzoates et de <i>p</i> -méthylthiobenzoates	72
<i>V. Bērziņa, E. Jansons, V. Sedola</i> . L'emploi des dérivés halogénés et méthylés de 8-mercaptoquinoléine pour la détermination ampérométrique de quelques métaux	82
<i>A. Apsītis, E. Jansons, J. Adijāne</i> . Recherches spectrophotométriques de quelques chélates de l'acide cyclohexanedithiocarboxylique	88
<i>V. Bērziņa, E. Jansons, R. Zintšenko</i> . La titration ampérométrique de l'acide tétrachloroaurique avec la 5-bromo-8-mercaptoquinoléine	92
<i>G. Rudzītis, A. Kauķe, E. Jansons</i> . La réaction de l'acide dithiovanillique sur les ions de molybdène	97

<i>A. Busev, G. Rudzitis, M. Dzintarnieks, A. Kauķe.</i> L'influence de l'eau sur la solubilité des sels de diphenylguanidine de l'acide thioglycolique de molybdène dans solvants organiques	101
<i>R. Būmans, M. Gertnere, E. Būmane.</i> La séparation de quelques dithionaphtoates au moyen de la chromatographie en couches minces	105

Chimie organique

<i>J. Skrivelis, E. Jansons, J. Bankovskis.</i> Recherches de l'acide dithiobenzoïque et de ses dérivés. II. Les sels de tétraéthylammonium des acides dithiobenzoïque, <i>p</i> -méthylthiobenzoïque et <i>p</i> -chlorodithiobenzoïque	109
<i>G. Rudzitis, I. Curika, E. Jansons.</i> Sur la possibilité de la synthèse des acides dithiocarboxyliques contenant un groupe sulfonique	112
<i>G. Rudzitis.</i> Les méthodes de synthèse des acides dithiocarboxyliques	117

Biochimie

<i>A. Apinis, E. Krūmiņa, B. Jāņakalna.</i> L'utilisation des déchets de la production de l'acide citrique pour l'obtention d'une biomasse contenant la vitamine B ₁₂	123
--	-----

INHALT

Programmierter Unterricht

- F. Feldmanis.* Erfahrungen bei der Anwendung einiger Elemente des programmierten Unterrichts im Lehrkurse der analytischen Chemie 9

Physikalische Chemie

- H. Gode.* Physikalisch-chemische Untersuchung des Systems $KCl-H_3BO_3-H_2O$ bei $25^\circ C$ 14
- R. Būmans, U. Alksnis, L. Frisch, D. Steina.* Über den Zusammenhang zwischen den Sorptionseigenschaften kristallisierter Aluminiumhydroxide mit Reflexionsspektren von einigen sorbierten Farbstoffen 21

Kristallographie

- H. Gode, P. Kūka.* Die Kristallform von synthetischen Calciumboraten 27

Anorganische Chemie

- R. Būmans, A. Veiss, J. Indulēns.* Thermographische Untersuchungen an Gemengen von kristallisierten Aluminiumhydroxiden 32
- H. Gode, G. Krūma.* Oktoborate des Rubidiums und Cäsiums mit Erdalkalimetallen 38
- R. Būmans, I. Karlson, A. Veiss, A. Bērziņš.* Die Sorption aus nichtwässrigen Lösungen auf kristallisierten Aluminiumhydroxiden unter dynamischen Bedingungen 46
- R. Būmans, M. Olte, A. Veiss, H. Uzijs.* Über die Trennung der einfachsten Nitroaniline und Nitrophenole auf Dünnschichten kristallisierter Hydroxide des Aluminiums 50
- H. Gode, R. Būmans, P. Kūka.* Kristallisierte Calciumborate für die Landwirtschaft 56

Analytische Chemie

- J. Bankovskis, M. Gertnere, E. Jansons.* Untersuchungen der α -Dithionaphtensäure und ihrer Derivate. II. Gewinnung von Oniums Salzen der α -Dithionaphtensäure 58
- M. Gertnere, E. Jansons, V. Pommere.* Untersuchungen der α -Dithionaphtensäure und ihrer Derivate. III. Zusammensetzung und Intervalle des Extrahierens der α -Dithionaphtenatoate 62
- J. Skrivelis, E. Jansons, R. Lazdiņa.* Untersuchungen der Dithiobenzoessäure und ihrer Derivate. III. Extraktionskonstanten, Dissoziationskonstanten und Absorptionsspektren der *p*-Methyldithiobenzoessäure 67
- J. Skrivelis, E. Jansons, A. Abeltiņa, R. Lazdiņa.* Untersuchung der Dithiobenzoessäure und ihrer Derivate. IV. Die Bestimmung der Bjerrum-Funktion von Dithiobenzoaten und *p*-Methyldithiobenzoaten 72
- V. Bērziņa, E. Jansons, V. Sedola.* Die Anwendung von Hallogen- und Methyl-derivaten des 8-Mercaptochinolins zur amperometrischen Bestimmung einiger Metalle 82
- A. Apsitis, E. Jansons, J. Adijāne.* Spektrophotometrische Untersuchungen einiger innerkomplexer Verbindungen der Cyclohexandithiosäure 88
- V. Bērziņa, E. Jansons, R. Sintschenko.* Die amperometrische Titration der Tetrachlorogoldsäure mit 5-Brom-8-Mercaptochinolin 92
- G. Rudzītis, A. Kauķe, E. Jansons.* Die Einwirkung der Dithiovanilinsäure auf Molybdänionen 97

A. Busev, G. Rudzitis, M. Dzintarnieks, A. Kauķe. Der Einfluss des Wassers auf die Löslichkeit von Diphenylguanidiniumsalzen der Thioglykolsäureverbindungen des Molybdäns in organischen Lösungsmitteln 101

R. Būmans, M. Gertnere, E. Būmane. Über die Trennung einiger α -Dithionaphthoate mittels der Dünnschicht-Chromatographie auf Hydrargillit 105

Organische Chemie

J. Skrivelis, E. Jansons, J. Bankovskis. Untersuchungen der Dithiobenzoesäure und ihrer Derivate. II. Die Tetraäthylammoniumsalze der Dithiobenzoe-, *p*-Methyldithiobenzoe- und *p*-Chlordithiobenzoesäure 109

G. Rudzitis, I. Curika, E. Jansons. Zur Möglichkeit der Synthese von Dithiocarbonsäuren, die eine Sulfogruppe enthalten 112

G. Rudzitis. Die Methoden der Synthese von Dithiocarbonsäuren 117

Biochemie

A. Apinis, E. Krūmiņa, B. Jāņakalna. Die Verwendung von Nebenprodukten der Citronensäure-Fabrikation zur Herstellung einer Vitamin B₁₂ enthaltenden Biomasse 123

Коллектив

УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ ЛГУ им. П. СТУЧКИ. ХИМИЯ, ТОМ 88

Обложка Э. Паукшена. Художественный редактор В. Зирдзинь.

Редактор Э. Старпин. Технический редактор Э. Брузгуль. Корректор А. Тихомирова. Сдано в набор 27 декабря 1966 г. Подписано к печати 20 июля 1967 г. Формат бумаги 70×108^{1/16}. 8,25 физ. печ. л.; 11,55 усл. печ. л.; 9,94 уч.-изд. л. Тираж 800 экз. ЯТ 19118. Цена 67 коп.

Издательство «Зинатне», г. Рига, ул. Тургенева, 19.
Отпечатано в типографии № 6 Управления полиграфической промышленности Комитета по печати при Совете Министров Латвийской ССР, г. Рига, ул. Горького, 6.
Заказ № 1965.

439558

LĀTVIJAS UNIVERSITĀTES BIBLIOTĒKA



0509064111

67 коп.

44/5896

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ЗИНАТНЕ»