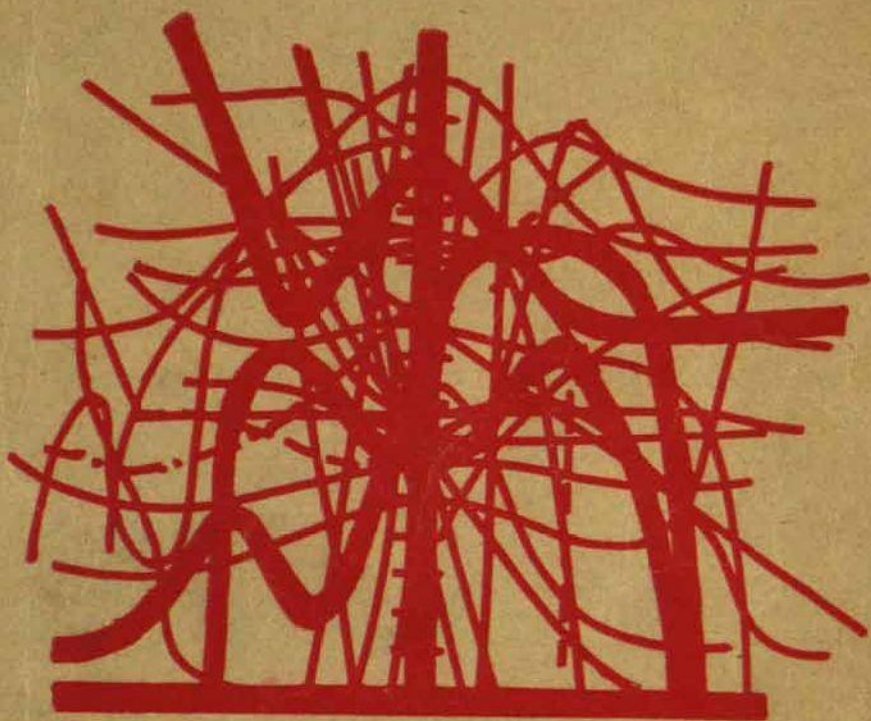


УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ ТОМ 117

# ХИМИЯ



ИЗДАТЕЛЬСТВО ХИМИИ

ЛАТВИЙСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. П. СТУЧКИ

СВ. кат. 2  
Biol. №15

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

# ХИМИЯ

УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ  
ТОМ 117



РИГА 1970

*Выпуск сообщает о результатах научных работ преподавателей Химического факультета Латвийского Государственного Университета им. П. Стучки, законченных в 1968 и 1969 годах.*

*По своей тематике настоящий выпуск является продолжением предыдущих, вышедших в 1964 и 1967 годах.*

*Сообщается о физико-химических свойствах железного электрода.*

*Представляются новые данные по синтезу боратов магния в солевых растворах и физико-химическим свойствам боратов легких металлов.*

*Несколько статей посвящено дитиокарбонным кислотам — новому классу органических реагентов. Эти реагенты образуют с ионами металлов интенсивно окрашенные внутрикомплексные соединения, которые можно использовать для определения следов металлов.*

*Ряд работ посвящены изучению вопросов синтеза и реакционной способности индандиона — 1,3 и его производных. В фталильном кольце замещенные индандионы — 1,3 получены путем конденсации галоген- и нитрозамещенных ангидридов фталевых кислот с соединениями содержащими активные метиленовые группы.*

*Отдельные статьи посвящены методике преподавания химии в высшей школе, радиационной химии, новым физическим методам в химии, химией полимеров и другим актуальным вопросам химии.*

#### РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

канд. химических наук *Г. К. Гобе* (отв. ред.), канд. химических наук  
*Э. Ю. Янсон*, канд. химических наук *В. П. Ошкая*



*Печатается по решению Редакционно-издательского совета  
Латвийского государственного университета им. П. Стучки  
от 23 декабря 1969 года.*

УДК 546.0(077.7)

Ф. Г. Фельдман

## ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ПРЕДПИСАНИЙ АЛГОРИТМИЧЕСКОГО ТИПА В ОБУЧЕНИИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫМ РЕАКЦИЯМ

Поступило 15 VII 1969

Изучены возможности составления и применения предписаний алгоритмического типа в обучении студентов окислительно-восстановительным реакциям. Экспериментально доказано, что применение этих предписаний способствует:

а) вооружению студентов едиными общими методами решения целой серии однородных задач и тем самым значительно облегчается учебный процесс в целом;

б) более быстрому овладению нужными приемами мышления и более качественному усвоению знаний и практических умений по изучаемой теме;

в) рационализации и интенсификации самостоятельной учебной деятельности студентов.

Все возрастающий объем информации по любой дисциплине вуза и весьма ограниченное время для ее усвоения настоятельно требует от педагогики высшей школы серьезно заняться исследованием вопросов интенсификации обучения.

В целях разрешения этой проблемы до сего времени основной упор делался на совершенствование приемов и методов подачи информации и меньше уделялось внимания исследованию закономерностей процесса усвоения. Однако подача информации — это не самоцель. Очень важно установить, как эта информация студентами воспринимается, ассимилируется и в результате используется на практике.

Настоящим исследованием мы поставили перед собой следующие задачи:

1) выяснить, какие наиболее общие и типичные затруднения возникают в умственной деятельности студентов при изучении окислительно-восстановительных реакций;

2) выявить основные причины этих затруднений;

3) установить, из каких элементарных операций должен складываться мыслительный процесс студента, изучающего окислительно-восстановительные реакции;

4) составить некоторые алгоритмического<sup>1</sup> типа предписания, помогающие студентам овладеть мыслительной деятельностью, необходимой для понимания окислительно-восстановительных процессов и умения составлять уравнения соответствующих химических реакций.

Исследование возможностей применения алгоритмизации в обучении

<sup>1</sup> Алгоритм — это точное, общепонятное предписание о выполнении в определенной последовательности элементарных операций для решения любой из задач, принадлежащих к некоторому классу.



в целом, а по химии в частности, пока только намечается. Видимо, впредь удастся составить алгоритмического типа предписания для изучения ряда вопросов курса химии высшей школы. Раздел курса химии «Окислительно-восстановительные реакции» относится к наиболее важным и трудным для усвоения разделам. Тем не менее лекционных часов для изучения этой темы отводится весьма мало. Основной упор делается на самостоятельную работу студентов. Это обстоятельство побудило нас в первую очередь изучить вопросы алгоритмизации на материале окислительно-восстановительных реакций.

Алгоритмические предписания мы составили по нижеследующим вопросам.

1. Является ли данная реакция окислительно-восстановительной?
2. Что в данной реакции окисляется и что восстанавливается?
3. Что в данной реакции является окислителем и что восстановителем?
4. Как протекает процесс электролиза водного раствора любого электролита?

Из каких элементарных операций должен складываться процесс думания и практических действий студента при составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций?

1. Методом электронного баланса.
2. Электронно-ионным методом:
  - а) в кислой среде,
  - б) в щелочной среде,
  - в) в нейтральной среде.

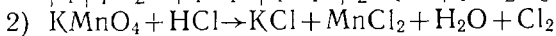
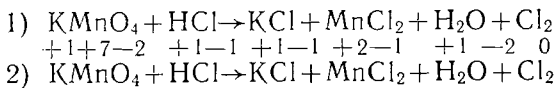
Ниже приводятся некоторые из составленных нами алгоритмического типа предписаний.

Чтобы ответить на вопрос, что в данной реакции является окислителем, мы советуем пользоваться следующим алгоритмическим предписанием, дающим возможность **в любом случае** прийти к правильным выводам:

- 1) написать химические формулы веществ, вступающих в реакцию, проставить стрелку, а затем написать формулы веществ, образующихся в результате реакции;
- 2) проставить валентности и их знаки над химическими символами элементов в формулах веществ до и после реакции;
- 3) проследить изменение валентности и переход электронов (от какого элемента к какому);
- 4) установить, какой из атомов или ионов электроны к себе присоединяет;
- 5) вспомнить, что такое окислитель с электронной точки зрения;
- 6) сделать вывод, какой из атомов или ионов является окислителем.

### Пример

Требуется ответить, что является окислителем в реакции перманганата калия с соляной кислотой. Пользуясь вышеприведенным алгоритмическим предписанием, отвечающий рассуждает и пишет:



- 3) в результате процесса  $\text{Cl} \xrightarrow{+7} \text{Mn}$ , изменяется валентность у элементов хлора и марганца;

4) присоединяя электроны ( $Mn^{+7} + 5e \rightarrow Mn^{+2}$ ), элемент марганец изменяет свою валентность от +7 до +2;

5) вспоминается, что окислителем является тот атом или ион, который присоединяет к себе электроны;

6) в данной реакции окислителем является положительно семивалентный марганец, который присоединяет к себе электроны.

Если надо ответить, как протекает процесс электролиза любого электролита в водном растворе, то советуем пользоваться следующим алгоритмическим предписанием:

1) составить уравнения процесса диссоциации данного электролита и воды;

2) отметить, какие ионы направляются к катоду и какие к аноду;

3) вспомнить ряд активности катионов (обратный ряду активности металлов), и с учетом их концентрации сделать вывод, какие из катионов будут восстанавливаться у катода и какие останутся в растворе без изменения;

4) написать уравнение процесса восстановления соответствующего катиона у катода;

5) вспомнить ряд активности анионов и сделать вывод, какие из анионов будут окисляться у анода и какие останутся в растворе без изменения;

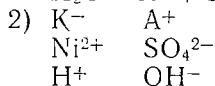
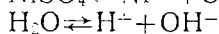
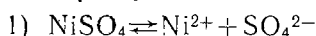
6) написать уравнение процесса окисления соответствующего аниона у анода;

7) сделать вывод, какие продукты получаются в результате электролиза.

### Пример

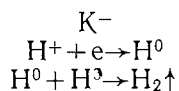
Требуется пояснить, как протекает процесс электролиза водного раствора сульфата никеля в кислой и в нейтральной средах и какие продукты при этом выделяются.

Пользуясь вышеприведенным алгоритмическим предписанием отвечающий рассуждает и пишет:

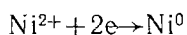


3) отвечающий рассуждает: катион водорода более активный, чем катион никеля. Поэтому в кислой среде, где концентрация  $H^+$  ионов большая, у катода будут восстанавливаться  $H^+$  ионы. В нейтральной же среде ионов  $H^+$  очень мало, а ионов  $Ni^{2+}$  много, поэтому у катода будут восстанавливаться ионы  $Ni^{2+}$ , ибо скорость химических реакций зависит не только от активности реагирующих форм, но и от концентрации;

4) в кислой среде:

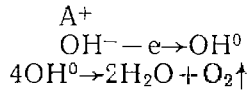


в нейтральной среде



5) отвечающий рассуждает: ряд активности анионов показывает, что анионы  $OH^-$  более активны, чем анионы  $SO_4^{2-}$ ;

6)



7) в кислой среде у катода выделяется водород, у анода — кислород, т. е. фактически в результате электролиза разлагается только вода. В нейтральной среде у катода выделяется никель, а у анода кислород.

Чтобы составить уравнение любой окислительно-восстановительной реакции методом электронного баланса, советуем пользоваться следующим алгоритмическим предписанием:

1) написать химические формулы веществ, вступающих в реакцию, проставить стрелку, а затем написать формулы веществ, образующихся в результате реакции;

2) проставить валентности и их знаки над символами элементов, которые в результате реакции электроны отдают и присоединяют, т. е. изменяют свою валентность;

3) записать уравнение, показывающее, сколько электронов данный атом или ион отдает и сколько электронов другой атом или ион присоединяет;

4) найти наименьшее кратное чисел отданных и присоединенных электронов. При делении наименьшего кратного на число отданных и присоединенных электронов, найти коэффициенты у атомов или ионов окислителей и восстановителей;

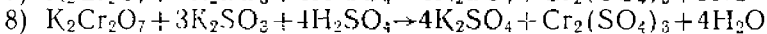
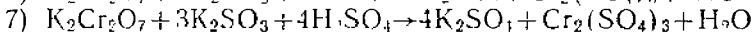
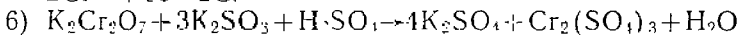
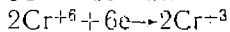
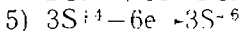
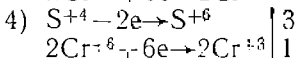
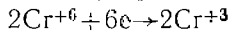
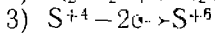
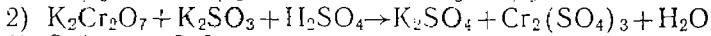
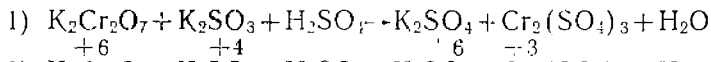
5) проставить соответствующие коэффициенты к окислителям и восстановителям и уравнивать числа отданных и присоединенных электронов;

6) найденные коэффициенты проставить в уравнение к формулам, содержащим окислители и восстановители;

7) проставить коэффициент в левой части уравнения к формуле дополнительного вещества (кислота, щелочь, вода), если таковое в реакции участвует;

8) проставить коэффициент в правой части уравнения к формуле дополнительного вещества (вода, щелочь, кислота), если таковое образуется в результате реакции.

### Пример



При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций электронно-ионным методом в кислой среде советуем пользоваться следующим алгоритмическим предписанием:

1) написать химические формулы веществ, вступающих в реакцию, проставить стрелку, а затем написать формулы веществ, образующихся в результате реакции;

- 2) написать один под другим ионы — восстановители и ионы — окислители до и после реакции;
- 3) уравнять количество атомов до и после реакции. Запомнить, что в кислой среде кислород добавляется водой и в правой части уравнения образуются свободные протоны. Связывается же кислород протонами, и в правой части уравнения образуется вода;
- 4) уравнять количество зарядов в правой и левой части. Для этого:
  - а) подсчитать количество зарядов в правой части;
  - б) подсчитать количество зарядов в левой части;
  - в) добавлением или отнятием соответствующего числа электронов в левой части добиться, чтобы количество зарядов в обеих частях было одинаковым;
- 5) Найти наименьшее кратное чисел отданных и присоединенных электронов. При делении наименьшего кратного на числа отданных и присоединенных электронов найти коэффициенты у ионов — восстановителей и ионов — окислителей;
- 6) проставить соответствующие коэффициенты к ионам — восстановителям и уравнять числа отданных и присоединенных электронов;
- 7) Написать ионное уравнение;
- 8) сократить в правой и в левой части уравнения молекулы воды и ионы водорода;
- 9) по числу ионов водорода проставить коэффициент к молекуле кислоты в левой части уравнения;
- 10) написать уравнение в молекулярной форме.

### Пример

- 1)  $K_2Cr_2O_7 + K_2SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$
- 2)  $SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$   
 $Cr_2O_7^{2-} \rightarrow 2Cr^{3+}$
- 3)  $SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+$   
 $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$
- 4)  $SO_3^{2-} + H_2O - 2e \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+$   
 $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$
- 5)  $SO_3^{2-} + H_2O - 2e \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+$   
 $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$  | 3
- 6)  $3SO_3^{2-} + 3H_2O - 6e \rightarrow 3SO_4^{2-} + 6H^+$   
 $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$
- 7)  $Cr_2O_7^{2-} + 3SO_3^{2-} + 3H_2O + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3SO_4^{2-} + 6H^+ + 7H_2O$
- 8)  $Cr_2O_7^{2-} + 3SO_3^{2-} + 8H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3SO_4^{2-} + 4H_2O$
- 9)  $Cr_2O_7^{2-} + 3SO_3^{2-} + 4H_2SO_4 \rightarrow 2Cr^{3+} + 3SO_4^{2-} + 4H_2O$
- 10)  $K_2Cr_2O_7 + 3K_2SO_3 + 4H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 4K_2SO_4 + 4H_2O$

Разумеется, приведенными выше расчлененными записями студенты пользуются только в самом начале изучения окислительно-восстановительных реакций. В дальнейшем многие из этапов в записях сокращаются. Роль таких алгоритмического типа предписаний заключается прежде всего в том, что такие вооружают студентов едиными общими методами решения целой серии однородных задач и тем самым значительно облегчается учебный процесс в целом. Исключительно велика роль предписаний алгоритмического типа в рационализации и интенсификации самостоятельной учебной работы студента. Ведь расчленение познавательного процесса по отдельным логическим ступеням помогает студентам быстрее овладеть нужными приемами мышления, более качественно усвоить знания и практические умения.

Наконец, составление и использование предписаний алгоритмического типа в учебном процессе является одной из наиболее эффективных форм индивидуальной учебной работы со студентами. Предписания алгоритмического типа в значительной мере заменяют работу самого преподавателя. Пользуясь этим предписанием, студент как бы все время имеет возможность косвенно беседовать с преподавателем, ибо в алгоритмическом предписании точно указано, как надо мыслить, как и в какой последовательности нужно действовать для достижения нужной цели.

К таким выводам мы пришли в результате следующего педагогического эксперимента.

При изучении окислительно-восстановительных реакций одна группа студентов (экспериментальная) была обеспечена соответствующими предписаниями алгоритмического типа, а другая группа (контрольная) таких не получала, т. е. студенты этой группы пользовались традиционными учебными пособиями.

Через определенное время был проведен в обеих группах контроль качества приобретенных знаний и практических умений. Результаты оказались следующими.

Вопросы	Группы	Ответы в %		
		правильные и полные	правильные но неполные	неправильные
Что является окислителем в данной реакции?	эксперим.	23	75	2
	контрольн.	10	68	22
Процесс электролиза вещества в водном растворе	эксперим.	48	49	3
	контрольн.	5	72	23
Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций	эксперим.	18	77	5
	контрольн.	2	66	32

Так как в нашем эксперименте в обеих группах предложенные вопросы были совершенно одинаковые, совершенно одинаковое было также время учебы и подготовки к ответам, то полученные данные полностью подтверждают выводы, сделанные нами выше.

УДК 548.31(078)

Г. К. Годе

## ПРИБОР ДЛЯ ДЕМОНСТРАЦИИ ПЛОТНЕЙШИХ УПАКОВОК ШАРОВ

Поступило 8 VIII 1969

Изучение темы плотнейших кубических и гексагональных шаровых упаковок представляет в курсе кристаллохимии значительные трудности. Для лучшего освоения данного вопроса был сконструирован простой прибор.

Прибор состоит из деревянного ящика разм.  $35 \times 17 \times 17$  см, в который вмонтирован патрон для электролампы 40 вт. Внутри ящика на высоте 13 см имеются 4 опоры, на которые кладут матовое стекло. Для обеспечения более равномерного освещения рекомендуется на 1,5 см выше первого стекла класть второе матовое стекло. Как матовое стекло целесообразно применить листовое стекло толщиной 3—4 мм, которое натирается мокрым карборундом или лучше карбидом бора. На второе матовое стекло помещают деревянную рамку с трапецеобразной вырезкой. Вырезку следует изготовлять точно по размерам, указанным в рис. 1. Толщина материала для рамки 1,5 см. Кроме того требуются 100 шаров из пластмассы диаметром 2,5 см, какие применяют для опытов по физике. Общий вид прибора дан на рис. 2.

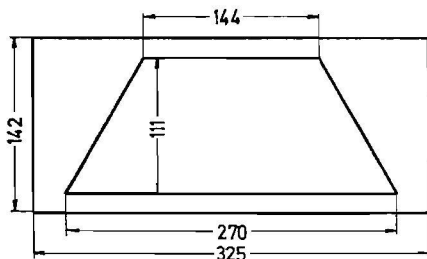


Рис. 1. Рамка для помещения шаров.

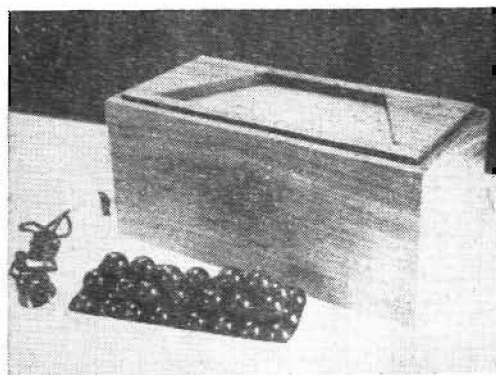


Рис. 2. Общий вид прибора.

Работа с прибором. На вырезку рамки кладут плотно первый слой шаров. Хорошо видны треугольные лунки между шарами и различная ориентация их вершин. После этого кладут второй слой шаров. Сразу видно, что первый шар второго слоя можно поместить в лунку любого



типа, но все остальные шары второго слоя следует класть в лунку этого же типа. Включают освещение. Наблюдают несквозные тетраэдрические лунки Т и сквозные октаэдрические лунки О.

Размер прибора позволяет одновременно демонстрировать плотнейшие упаковки шаров: кубическую и гексагональную. На одну сторону прибора кладут шары третьего слоя в сквозные лунки О. Всего кладут не менее 7 шаров. Третий слой отличается от первого слоя. Образуется трехслойная плотнейшая кубическая упаковка шаров ABCABCABC.

На другой стороне прибора кладут шары третьего слоя в несквозные лунки Т. Третий слой соответствует первому слою. Образуется двухслойная гексагональная плотнейшая упаковка шаров ABABAB.

## LEHRMITTEL ZUM THEMA «DICHTESTE KUGELPACKUNGEN»

H. Gode

### ZUSAMMENFASSUNG

Es wird die Anfertigung und der Gebrauch eines Lehrmittels zum Thema «Dichteste Kugelpackungen» im Kursus der Kristallchemie beschrieben.

УДК 548.0:535

Г. К. Года

## ПРИГОТОВЛЕНИЕ ИММЕРСИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ С ПОКАЗАТЕЛЕМ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ОТ 1,429 ДО 1,658

Поступило 8 VII 1969

Описано, как из доступных органических соединений самому готовить иммерсионные жидкости с заданным показателем преломления.

Иммерсионные жидкости для кристаллооптических исследований изготавливают из двух жидкостей, имеющих различные показатели преломления, смешивая их в различных соотношениях. Как исходные жидкости применимы органические соединения, которые смешиваются между собой без ограничения, являются химически устойчивыми, обладающими низкой летучестью и по остальным свойствам отвечают требованиям, которые выдвигает иммерсионный метод [1].

В качестве легкодоступных исходных компонентов рекомендовались октанол, нитробензол и  $\alpha$ -бромнафталин [2]. Изготовленные из них смеси не изменяли показателя преломления в течение нескольких лет. Свойства исходных органических соединений представлены в таблице.

Свойства жидкостей использованных для приготовления иммерсионных жидкостей

Название	Формула	Темп. плавлен.	Темп. кипения	$n$
Октанол	$C_8H_{17}OH$	-16,3	195	1,4286
Нитробензол	$C_6H_5NO_2$	+ 5,7	211	1,5524
$\alpha$ -бромнафталин	$C_{10}H_7Br$	+ 6,2	281	1,6582

Иммерсионные жидкости с показателем преломления от 1,429 до 1,552 изготавливают смешиванием октанола и нитробензола, жидкости с  $n$  до 1,658 состоят из нитробензола и бромнафталина.

Показатель преломления смеси из двух жидкостей пропорционален объему исходных жидкостей и вычисляется по формуле

$$N = \frac{v_1 \cdot n_1 + v_2 \cdot n_2}{v_1 + v_2},$$

где  $N$  показатель преломления смеси,  $v_1$  и  $v_2$  объемы первого и второго компонента исходных жидкостей в мл,  $n_1$  и  $n_2$  их показатели преломления.

Компоненты смешивают в отношениях согласно приложенному рисунку. Так, напр., для изготовления смеси с показателем преломления 1,524 требуется 2 мл октанола и 8 мл нитробензола, которые выливают

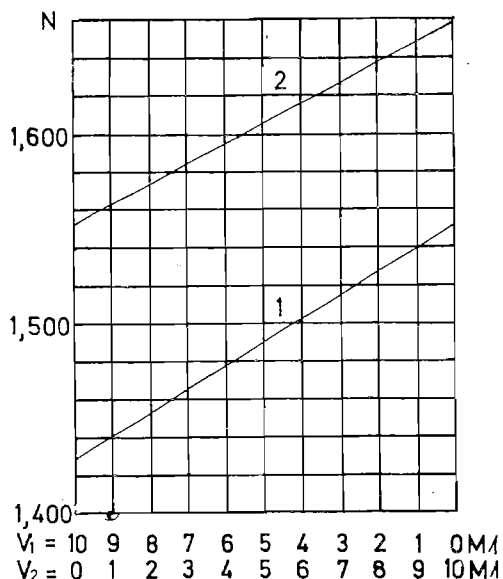


Рис. 1. 1 — смеси из октанола ( $v_1$  мл) и нитробензола ( $v_2$  мл); 2 — смеси из нитробензола ( $v_1$  мл) и  $\alpha$ -бромнафталина ( $v_2$  мл).

из бюреток. После тщательного перемешивания проверяют показатель преломления на рефрактометре Аббе. При точном измерении объемов жидкостей, вычисленные и найденные показатели преломления не должны отличаться, но следует учесть, что иммерсионный метод дает надежные результаты лишь при постоянной проверке жидкостей рефрактометрическим способом.

Набор иммерсионных жидкостей с показателем преломления в указанных пределах вполне достаточен для практических работ по кристаллооптике. В большинстве случаев набор также пригоден для научных целей. Среди минералов галогенных пород только 16% обладают меньшим или большим показателем преломления [3].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Б. Татарский. Кристаллооптика и иммерсионный метод. Изд. Недра, Москва, 1965, стр. 211.
2. Г. К. Года. Практические работы по кристаллохимии. Латв. Гос. Университет им. П. Стучки, Рига, 1958.
3. Я. Я. Яржемский. Микроскопическое изучение галогенных пород. Изд. Наука, Новосибирск, 1966.

H. Gode

#### ZUSAMMENFASSUNG

##### ZUR SELBSTHERSTELLUNG VON IMMERSIONSFLÜSSIGKEITEN

Aus Oktanol, Nitrobenzol und  $\alpha$ -Bromnaphtalin können Immersionsflüssigkeiten im Intervall von 1,429 bis 1,658 hergestellt werden. Aus der Abbildung ist zu ersehen, in welchen Volumverhältnissen die jeweils zwei Bestandteile zu mischen sind. Eine nachträgliche Prüfung des Brechungskoeffizienten mittels des Abbeschen Refraktometers ist unerlässlich. Die Gemische verändern sich nicht mit der Zeit und können im Studentenpraktikum und bei wissenschaftlichen Arbeiten verwendet werden.

Ю. Е. Тиликс, О. М. Вихарева, К. И. Рубина

## ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В ИОННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

### II. РЕАКЦИИ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ ПРИ РАСТВОРЕНИИ ЩЕЛОЧНОГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ В НИТРАТНОЙ СРЕДЕ».

Поступило 15 VII 1969

В работе рассматривается возможность применения  $\text{NO}_3^-$  как индикатора для исследования центров окраски в облученных и аддитивно окрашенных кристаллах. При растворении облученных NaCl и KCl в нитратной среде образуется двуокись азота, которая далее переходит частично в  $\text{NO}_2\text{Cl}$ , частично образует  $\text{NO}_2^-$ .

Подтвержден переход электрона из локализованного состояния в кристалле в гидратированное состояние в растворе.

Определению электронных центров щелочногалогидных соединений химическими методами посвящено ряд работ [1; 2; 3]. В работе [1] показан переход локализованного электронного состояния при растворении в гидратированную форму с образованием  $e_{\text{aq}}^-$ . Во всех этих работах в качестве акцептора  $e_{\text{aq}}^-$  использован  $\text{H}^+$ , количество локализованных электронов определяется по выходу  $\text{H}_2$ . Данный метод обладает тем недостатком, что растворение проводится в кислой среде и исключается возможность одновременного анализа дырочных продуктов радиолиза.

Среди акцепторов  $e_{\text{aq}}^-$  в радиационной химии широко известен ион  $\text{NO}_3^-$  (см. например [3; 4]), взаимодействие которого с  $e_{\text{aq}}^-$  приводит, в конечном счете, к образованию  $\text{NO}_2^-$  [7]. Константа скорости этой реакции:  $K = 1,1 \cdot 10^{10}$  [7; 8]. Образование  $\text{NO}_2^-$  в твердой матрице при радиолизе нитратов показано в ряде работ (см. наприм. [9]).

Применительно к анализу локализованного электронного состояния в ЩГС возможность использования  $\text{NO}_3^-$  как акцептора не исследовалась.

В настоящей работе исследовались химические процессы при растворении окрашенных ЩГС в нитратной среде с целью выяснить возможность применения иона  $\text{NO}_3^-$  в качестве акцептора локализованного электрона и подтвердить переход локализованного электронного состояния в  $e_{\text{aq}}^-$  в процессе растворения.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для создания в кристаллах центров окраски проводилось облучение и аддитивное окрашивание кристаллов NaCl и KCl. Кристаллы облучались на источнике  $\text{Co}^{60}$  с мощностью 1 Мрад/час, аддитивное окрашивание проводилось в парах Na. Облученные

кристаллы растворялись в  $0,1 \text{ M NO}_3^-$   $\text{pH}=5\div 7$ , спектр поглощения измерялся на спектрофотометре СФ-4 в закрытых кюветках. Использовались вещества марки «ХЧ», растворы готовились на бидистиллате.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как показано в ряде работ [10; 11], облучение ЩГС ведет к созданию электронных и дырочных центров окраски и продуктов радиолиза — коллоидального металла и свободного галогена. Электронные центры окраски (F; M; R-центры) при растворении переходят в раствор, термализуются и создают  $e_{aq}^-$ . Коллоидальный металл растворяется через стадию образования  $e_{aq}^-$  [12]. Дырочные центры при растворении диссоциируют с образованием гидратированной формы атомарного или молекулярного галогена. Таким образом, в раствор переходят две группы продуктов — электронные и дырочные, обладающие соответственно восстановительными и окислительными свойствами. В растворе обе группы продуктов могут реагировать как между собой, так и с различными селективными акцепторами.

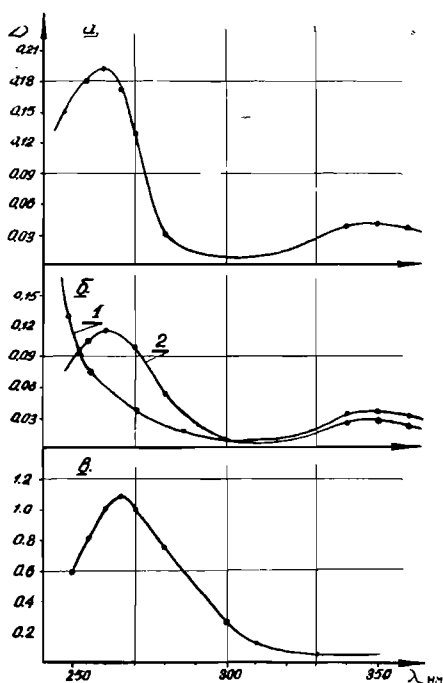


Рис. 1. Спектры  $0,1 \text{ M}$  растворов  $\text{NO}_3^-$  с различными добавками: а) облученный кристалл  $\text{KCl}$  ( $D_{\text{погл}}=100$  Мрад),  $\text{pH}=6$ ; б) 1 — аддитивно окрашенный кристалл  $\text{KCl}$ ,  $\text{pH}=6$ , 2 — аддитивно окрашенный кристалл  $\text{KCl}$ ,  $\text{pH}=5$ , раствор насыщен  $\text{Cl}_2$ ; в)  $\text{NO}_2\text{Cl}$ ,  $\text{pH}=3$ .

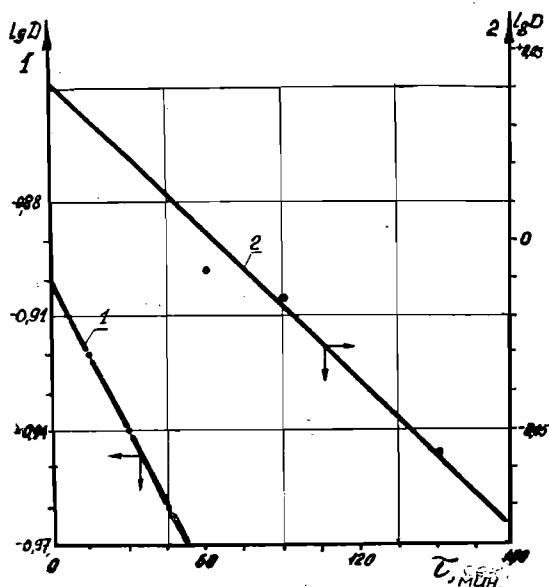
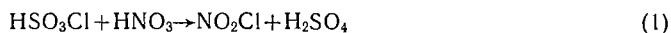


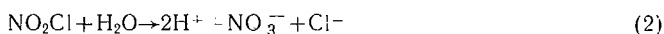
Рис. 2. Кинетические кривые распада  $\text{NO}_2\text{Cl}$ : 1 — для  $\text{NO}_2\text{Cl}$ , синтезированного по реакции (1); 2 — для  $\text{NO}_2\text{Cl}$ , полученного при растворении облученного  $\text{KCl}$  ( $D_{\text{погл}}=100$  Мрад).

При растворении в нитратной среде облученных  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$  получали  $\text{NO}_2^-$  и неизвестное соединение, имеющее максимум поглощения при  $\lambda=260 \text{ нм}$ , (см. рис. 1а). Растворение аддитивно окрашенного кристалла  $\text{KCl}$  (содержащего только электронные центры) в нитратной среде приводило к образованию только  $\text{NO}_2^-$  (максимум поглощения последнего проверялся в контрольных опытах), рис. 1б. Если перед этим в раствор добавлялся  $\text{Cl}_2$  (водный раствор), то также появляется полоса поглощения  $\text{NO}_2^-$

( $\lambda=355$  нм) и полоса при  $\lambda=260$  нм. Полученный максимум  $\lambda=260$  нм принадлежит неустойчивому соединению — хлористому нитрилу  $\text{NO}_2\text{Cl}$ , что было проверено при получении его по реакции: (рис. 1в)



Данное соединение в воде легко гидролизуется, термически не стабильно, с  $\text{SbCl}_5$  образует характерный комплекс. Всеми этими свойствами обладает и соединение, полученное при растворении облученного ЩГС в нитратной среде. На рис. 2 показана скорость распада  $\text{NO}_2\text{Cl}$ , полученного как при растворении облученных кристаллов ( $K=3 \cdot 10^{-3}$  мин $^{-1}$ ), так и по реакции (1), где  $K=1,5 \cdot 10^{-3}$  мин $^{-1}$ ). Увеличение стабильности  $\text{NO}_2\text{Cl}$ , полученного по реакции (1) объясняется более кислой средой по сравнению с раствором облученных кристаллов, так как гидролиз  $\text{NO}_2\text{Cl}$  идет по реакции:

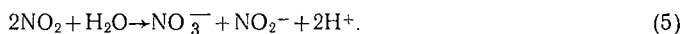


Образование  $\text{NO}_2\text{Cl}$  возможно при наличии в растворе  $\text{NO}_2$ . (Прямая реакция между  $\text{NO}_2$  и  $\text{Cl}_2$  была показана еще в 1871 г. Хазенбахом [13]).

Образование  $\text{NO}_2$  при растворении облученных и аддитивно окрашенных ЩГС можно представить следующими реакциями:



Образование  $\text{NO}_3^{\cdot-}$  показано в работах [4; 5]. Полученный по реакции (4)  $\text{NO}_2$  является промежуточным продуктом:



Таким образом, диспропорционирование  $\text{NO}_2$  по реакциям (5;6) не дает возможности стехиометрически перевести все  $e_{\text{aq}}^-$ , полученные растворением облученных ЩГС, в  $\text{NO}_2^-$ . В случае аддитивно окрашенных кристаллов  $\text{NO}_2$  стехиометрически переходит в  $\text{NO}_2^-$ , что было подтверждено при растворении кристаллов с точно измеренным числом  $F$ -центров. Благодаря точности и высокой чувствительности метода определения  $\text{NO}_2^-$ , этот способ может быть рекомендован для определения суммы локализованных электронов в аддитивно окрашенных ЩГС.

## ВЫВОДЫ

1. Показано образование промежуточного продукта  $\text{NO}_2$  при растворении в нитратной среде щелочногалоидных соединений, содержащих локализованные электроны.

2. В случае облученных ЩГС  $\text{NO}_2$  диспропорционирует с частичным образованием хлористого нитрила и нитрит-иона.

3. При растворении в нитратной среде аддитивно окрашенных ЩГС, все локализованные электроны образуют стехиометрическое количество нитрит-иона, что может быть рекомендовано как метод анализа.

В заключение авторы выражают благодарность доктору химических наук Л. Т. Бугаенко и кандидату физико-математических наук К. К. Шварцу за полученные консультации в работе.



## CHEMICAL METHODS FOR INVESTIGATING THE RADIATION DEFECTS IN IONIC COMPOUNDS.

## II. The reaction of localized electron by dissolving the alkali halide crystals in nitrate solution.

J. Tiliks, O. Vihareva, K. Rubina

## SUMMARY

1. It has been shown that by dissolving the irradiated and additively coloured crystals in nitrate solution the intermediate  $\text{NO}_2$  is formed.

2.  $\text{NO}_2$  disproportionates to a partly formation of  $\text{NO}_2\text{Cl}$  and  $\text{NO}_2^-$  in case of irradiated crystals.

3. All localized electrons form stexiometric amount of  $\text{NO}_2^-$  by dissolving additively alkali halide crystals in nitrate, solution so may be recommend this tool as a method of analysis.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Е. Тиликс, К. К. Шварц, О. М. Вихарева. Изв. АН ЛССР, сер. физ.-техн. наук, **2**, 71 (1968).
2. I. G. Raabe. Berichte der Bunsen geselsch, **71**, 108 (1968).
3. I. G. Raabe. Z. Naturforsch. **23a**, 186 (1968).
4. Б. Г. Ершов, А. К. Пикаев. ДАН, **154**, 899 (1964).
5. Б. Г. Ершов, А. К. Пикаев и др. Изв. АН СССР, сер. хим., **11**, 1920 (1965).
6. S. Gordon, E. J. Hart, M. S. Matheson, J. Rabani. Disc. Faraday soc., **36**, 193 (1963).
7. J. K. Thomas, S. Gordon, E. J. Hart. J. Phys. Chem., **68**, 1524 (1964).
8. M. B. Shinn. Industr. and Engin. Chem., **13**, 33 (1941).
9. В. М. Моралев, Л. Т. Бугаенко. Химия высоких энергий, **1**, 557 (1967).
10. А. А. Воробьев. Действие излучения на ионные структуры. Госатомиздат 1962 г.
11. F. Seitz. Rev. Mod. Phys., **26**, 7 (1954).
12. E. A. Shaefer, D. C. Walker. Chem. Soc. Spec. Publ. **22**, 277 (1967).
13. Г. Реми. Курс неорганической химии, т. 1, 670, М., 1963 г.

УДК 541.135.62

Г. Я. Слайдинь, У. Я. Алкснис, С. К. Кибаре, П. Д. Луковцев

## ЕМКОСТЬ ЖЕЛЕЗНОГО ЭЛЕКТРОДА В РАСТВОРАХ КОН

Поступило 15 VII 1969

Измерению емкости железного электрода в растворах КОН посвящен ряд работ [1—5]. Задача данной работы была изучить влияние пассивного слоя железного электрода на емкость.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемый электрод представлял собой железную («Армко») проволоку с начальным диаметром 0,63 мм. Перед экспериментом электрод обезжиривался при помощи спирта, потом выдерживался в 5 н. КОН (в течение 5 минут при температуре кипения). Потом электрод подвергался электрохимической полировке [электролитом служил  $\text{HClO}_4$  ( $d=1,6$ ) 50 мл +  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (ледяная) 1000 мл  $i=40-80$  а/дм<sup>2</sup>], пока диаметр достиг 0,35—0,45 мм. Затем электрод восстанавливался в водородной печи при 600—700°C и еще раз несколько секунд подвергался электрохимической полировке при выше указанном режиме. После этого электрод вставлялся в специальный стеклянный держатель (см. рис. 1). Для исследования служила небольшая часть проволоки 1,5—3,5 мм с диаметром 0,35—0,45 мм, а остальная часть была покрыта болтистрилом.

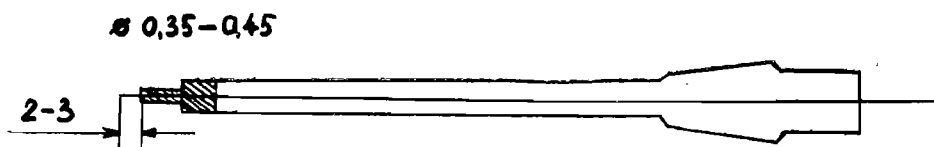


Рис. 1. Исследуемый электрод.

Электролитом служил 1 и 5 н. КОН, приготовленный из х.ч. КОН на бидестиллате. Перед экспериментом электролит подвергался предварительному электролизу в вспомогательной ячейке на платиновом электроде (24 часа при  $i_k=1-2$  ма/см<sup>2</sup>). После иередиования электролита в основную ячейку для измерений (см. рис. 2) электролит еще подвергался электролизу ( $i_k=50-100$  ма/см<sup>2</sup>) 3—4 часа на вспомогательном железном электроде.

Схема для исследования железного электрода показана на рис. 3. Непосредственно перед измерениями исследуемый электрод еще подвергался катодному восстановлению (2 часа,  $i_k=7-9$  ма/см<sup>2</sup>). Одновременно через ячейку продувался аргон марки А из баллона без специальной очистки. После этого при помощи переключателя К (см. рис. 3) подключалась цепь для поляризации, и электрод выдерживался при определенном потенциале (напр.  $-0,3$  в), пока ток в цепи стабилизировался по правилу Фетера и Арнолда [6]. После этого снималась зависимость импеданса от частоты (500—20000 герц) для определения сопротивления электролита.

Меняя потенциал от  $-0,3$  до  $+0,6$  в через 0,1 в (в интервале потенциалов от  $+0,4$  до  $+0,6$  в через 0,025 в), производили регистрацию емкости и сопротивления при определенной частоте — 10000 герц (прямой путь). В такой же последовательности производились измерения в обратном направлении от  $+0,6$  в до  $-0,3$  в (обратный путь).

После этого стабилизировался электродный потенциал при  $-0,1$  в и проводились все измерения, как выше указано. То же самое делалось и при потенциалах  $+0,1$  в,

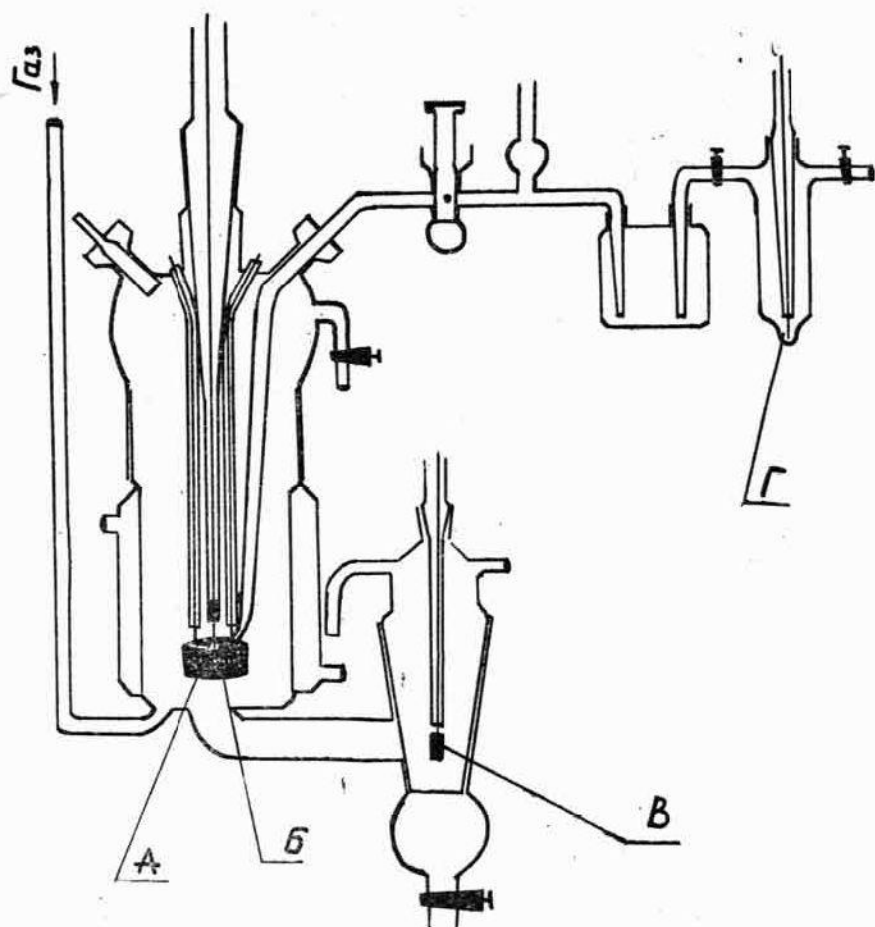


Рис. 2. Ячейка для измерения импеданса железного электрода. А — исследуемый электрод, Б — платиновый сетчатый электрод для поляризации электрода переменным током, В — платиновый вспомогательный электрод, Г — окисно-ртутный электрод сравнения.

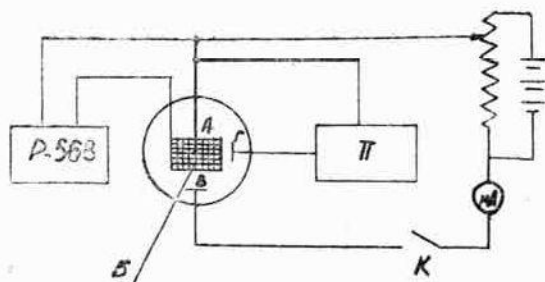


Рис. 3. Поляризационная схема электрода. А — исследуемый электрод, Б — платиновый сетчатый электрод, В — платиновый вспомогательный электрод, Г — окисно-ртутный электрод сравнения, Р 568 — мост переменного тока Р 568,  $\mu\text{A}$  — микроамперметр М 95, К — переключатель, П — потенциометр Р 307.

+0,3 в, +0,5 в (прямой ход) и в обратном направлении при потенциалах +0,3 в, +0,1 в, -0,1 в, -0,3 в (обратный ход). В качестве электрода сравнения применялся окисно-ртутный электрод в том же растворе.

После измерения емкости по последовательной схеме она пересчитывалась на параллельную схему с учетом сопротивления электролита.

На рис. 4 приведены  $C - \varphi$  кривые в 5 н. КОН, снятые в атмосфере аргона при  $\nu = 10\,000$  герц на железном электроде, подвергнутому предварительной поляризации при потенциалах от -0,3 до +0,5 в. На рис. 5 те же кривые, но при изменении потенциалов предварительной поляризации от +0,5 до -0,3 в. На рис. 6 приведены анало-

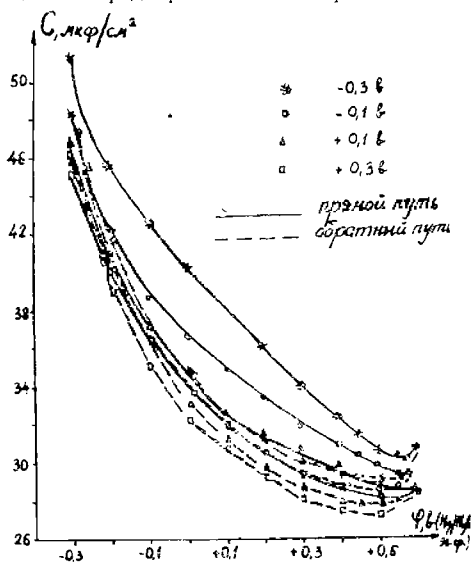


Рис. 4. Зависимость емкости железного электрода от потенциала в 5 н. КОН.  $\nu = 10\,000$  гц. Прямой ход.

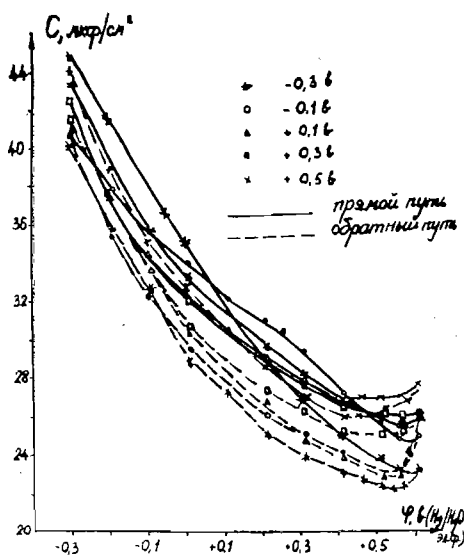


Рис. 5. Зависимость емкости железного электрода от потенциала в 5 н. КОН.  $\nu = 10\,000$  гц. Обратный ход.

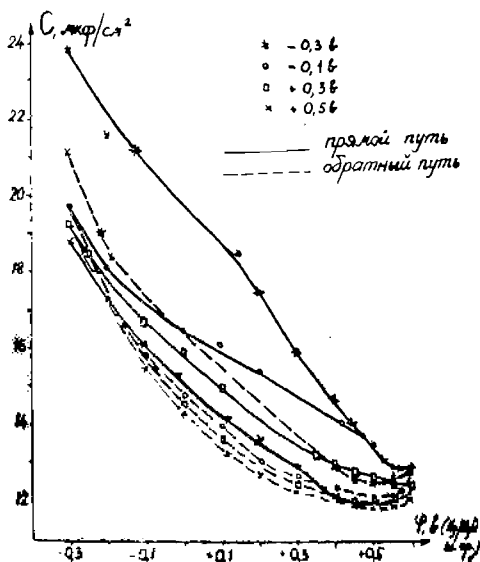


Рис. 6. Зависимость емкости железного электрода от потенциала в 1 н. КОН.  $\nu = 10\,000$  гц. Прямой ход.

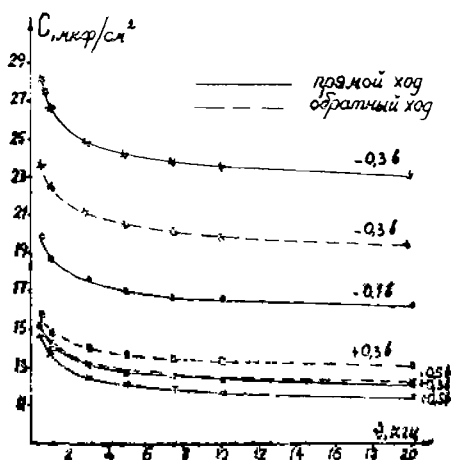


Рис. 7. Зависимость емкости железного электрода от частоты переменного тока в 1 н. КОН.

гичные  $C - \varphi$  кривые в 1 н. КОН при изменении потенциала предварительной поляризации от  $-0,3$  в до  $+0,5$  в. Характер кривых, полученных при переходе от потенциала  $+0,5$  в к  $-0,3$  в, аналогичен соответствующим кривым в 5 н.КОН.

Зависимость емкости от частоты в 1 н. КОН показана на рис. 7.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные результаты, приведенные на рис. 4, 5 и 6, показывают, что ход  $C - \varphi$  кривых для всех случаев аналогичен, т. е. емкость электрода падает при возрастании потенциала от  $-0,3$  в до  $+0,575$  в. При  $\varphi=0,575$  в (относительно окисно-ртутного электрода сравнения в том же растворе) наблюдается минимум на  $C - \varphi$  кривых, после чего величина емкости возрастает. Увеличение емкости при более положительных потенциалах, чем  $+0,575$  в, связано с выделением кислорода.

Кроме того емкость железного электрода, измеренная при определенном значении потенциала, зависит от потенциала предварительной поляризации электрода, т. е. уменьшается при переходе от отрицательных значений потенциалов предварительной поляризации к положительным. Уменьшение емкости при переходе от отрицательных потенциалов к положительным связано с изменениями пассивирующего слоя как при предварительной поляризации, так и во время снятия  $C - \varphi$  кривых. На электроде образуется окисная пленка, толщина которой возрастает с ростом потенциала. Этим же объясняются и явления гистерезиса, которые ясно видны на рис. 4, 5 и 6.

Из приведенных данных (см. рис. 4, 5, 6) также видно, что емкость в 1 н. КОН меньше, чем в 5 н. КОН. Это можно объяснить тем, что в 1 н. КОН образуется более плотный пассивирующий слой.

Полученные значения емкости находятся в согласии с литературными данными [4].

Из рис. 7 видно, что емкость уменьшается при увеличении частоты. В диапазоне частот от 500 до 10 000 герц емкость уменьшается на  $10 \text{ мкф/см}^2$ , а в интервале частот от 10 000 до 20 000 герц — только на  $1 \text{ мкф/см}^2$ . Если сравнивать с литературными данными [4], то видим, что дисперсия емкости в области потенциалов пассивного состояния железа по сравнению с активным уменьшалась в 10 раз. Это свидетельствует об уменьшении псевдоемкости и адсорбционной емкости.

## ВЫВОДЫ

1. Установлено, что  $C - \varphi$  кривые железного электрода в растворах КОН проходят через минимум при  $\varphi=0,575$  в относительно окисно-ртутного электрода сравнения.

2. Емкость железного электрода зависит от потенциала предварительной поляризации электрода: уменьшается при переходе от отрицательных значений к положительным.

3. Наблюден гистерезис емкости при переходе от отрицательных потенциалов к положительным и обратно.

4. Установлено, что значения емкости в 5 н. КОН больше, чем в 1 н. КОН.

5. Наблюдается дисперсия емкости в растворах КОН в интервале потенциалов от  $-0,3$  в до  $+0,5$  в.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Е. М. Кучинский, И. Е. Веселовская. Тр. 4-ого совещания по электрохимии. М., изд. АН СССР, 1959, 96.
2. В. В. Соболев, З. А. Иофа. ДАН СССР, 1961, 138, 1151.
3. Д. И. Лейкис. Электрохимия, 1965, 1, 472.
4. В. В. Батраков, З. А. Иофа. Электрохимия. 1965, 1, 123.
5. А. Алумас, Л. Кооритс, В. Паст. Ученые записки Тартуского Государственного университета, 1968, 219, 1, 56.
6. K. J. Vetter, K. Arnold. Z. Electrochem., 1960, 64, 244.

THE CAPACITY OF IRON ELECTRODE IN THE SOLUTIONS  
OF POTASSIUM HYDROXIDE

G. J. Slaidiņš, U. J. Alksnis, S. K. Kibare, P. D. Lukovcev

## SUMMARY

1. The minimum of the capacity of iron electrode is observed at  $\varphi = +0,575$  V referring to Hg/HgO comparison electrode.

2. The capacity of iron electrode is on the dependence of the potential of the previous polarization of the electrode: it decreases going from the negative values to the positive.

3. The hysteresis of capacity has been observed going from negative potentials to the positive and back.

4. It is established, that the magnitude of the capacity in 5 N potassium hydroxide is higher than that in 1 N potassium hydroxide.

5. The dispersion of the capacity in solutions of potassium hydroxide has been observed in the interval from  $-0,3$  to  $+0,5$  V.



УДК 541.135.64

Г. Я. Слайдинь, У. Я. Алкснис, И. П. Слока, П. Д. Луковцев

## О ДИФФУЗИИ ПРОТОНОВ ЧЕРЕЗ ПАССИВНОЕ ЖЕЛЕЗО

Поступило 15 VII 1969

Диффузия протонов через железо и пассивное железо уже исследовалась в ряде работ [1—4]. Но в этих работах изучалось изменение потенциала пассивного или активного электрода в результате проникновения водорода через железную мембрану. Поскольку установлено, что именно потенциал наиболее полно характеризует пассивный металл [5—8], нам казалось целесообразным проследить влияние протонов на пассивность железа при постоянном потенциале.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводились в стеклянной ячейке, которая состояла из двух частей, между которыми зажимался исследуемый электрод [9]. В качестве исследуемого электрода использовали фольгу из железа армо толщиной 0,1 мм. Химический анализ этого металла дал следующие результаты:

Химический состав исследуемого электрода

Fe	C	P	S	Mn	Ni
99,7%	0,05%	0,017%	0,022%	0,021%	0,17%

Перед экспериментом электрод обезжиривали 10 мин в 5 н. КОН при температуре кипения, ополаскивая дистиллированной водой и бидистиллатом и просушивали. Сухой электрод восстанавливали 2 часа в водородной печи при температуре 600°C. После этого печь отключалась от электрической сети и электрод остывал в печи. Остывший электрод закрепляли в ячейке. В это время электрод был в соприкосновении с воздухом. Обе стороны ячейки заполняли 5 н. КОН, который готовился из КОН марки х.ч. на бидистиллате. После этого ячейку продували азотом.

Эксперименты проводились при постоянном потенциале в интервале потенциалов  $-0,3 \div +0,6$  в относительно окислительного электрода сравнения в том же растворе. Одна сторона фольги (диффузионная сторона) поляризовалась при постоянном потенциале в течение 3—4 часов, пока на электроде установилась стационарная плотность тока. Тогда в диффузионной стороне ячейки раствор заменили свежим. Когда плотность тока вновь стабилизировалась на стационарном режиме, другая сторона мембраны (поляризационная сторона) поляризовалась катодным током плотностью  $3 \text{ Э/см}^2$ . Определяли изменение плотности тока в диффузионной стороне. Для каждого потенциала была использована своя мембрана.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Характер полученных в эксперименте кривых показан на рисунке 1. Как видно, имеет место определенная разница ( $\Delta i$ ) между плотностью стационарного тока пассивирования и плотностью стационарного тока пассивирования, когда противоположная сторона мембраны поляризуется катодно.

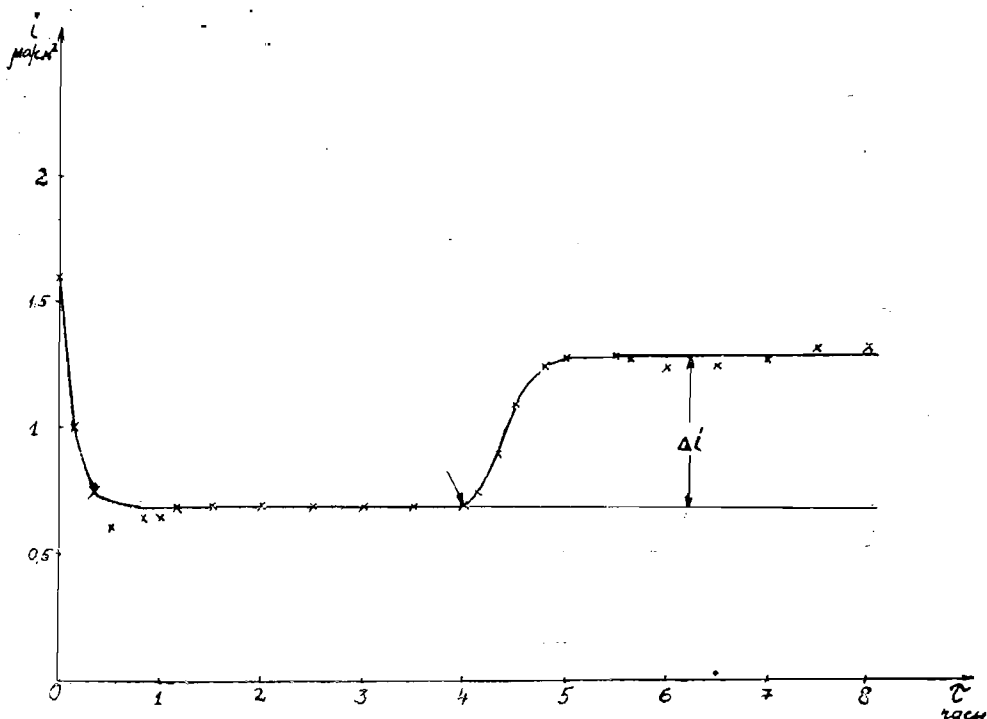


Рис. 1. Влияние диффузии протонов на стационарную плотность тока. (Стрелкой показан момент включения катодной поляризации на поляризационной стороне).

Увеличение плотности тока на диффузионной стороне связано с тем, что образовавшийся в результате катодной поляризации на противоположной стороне мембраны водород диффундирует в виде протонов и электронов через металл и окисную пленку и затем окисляется при анодной поляризации. В этом случае разность в величинах стационарных анодных токов до и после катодной поляризации  $-\Delta i$  будет равна скорости диффузии протонов через окисную пленку, как это указывалось в работах [9—11], для окисленного никелевого электрода.

Кроме того продиффундировавший через металл водород может изменить пассивирующие свойства окисной пленки и тем самым увеличить скорость анодного окисления металла.

Значения  $\Delta i$ , полученные при различных потенциалах, показаны на рисунке 2. Как видно из этого рисунка, в области потенциалов  $-0,2 \div +0,5$  в скорость проникновения протонов через окисленную железную мембрану почти одинакова при всех значениях потенциала. Вне этой области, т. е., при потенциалах  $-0,3$  в и  $+0,6$  в, влияние протонов на величину стационарного тока гораздо сильнее. Поскольку интервал потенциалов  $-0,2 \div +0,5$  в является интервалом пассивации железа в 5 н. KOH, то из этого следует, что скорость проникновения протонов через пассивное железо меньше, чем через активное. Если электрод находится в пассивном состоянии, то влияние протонов на электродные процессы мало меняется с изменением потенциала. Разброс точек на рис. 2 в области потенциалов  $-0,2 \div +0,5$  в объясняется тем, что  $\Delta i$  отнесен к  $1 \text{ см}^2$  видимой поверхности. Поскольку для каждого потенциала использован новый электрод, то фактическая поверхность в опытах при различных потенциалах была не всегда строго одинакова.

Из полученных данных также следует, что окисная пленка, находящаяся на железе в области потенциалов, соответствующих пассивному состоянию, мало проницаема для водорода или протонов. При переходе от потенциалов пассивного состояния к активному скорость диффузии протонов возрастает в несколько раз (см. рис. 2). Это согласуется также с тем фактом, что диффузия водорода в железо, покрытое окисной пленкой, идет медленнее чем в чистое железо [12, 13].

Таким образом, в настоящей работе установлен весьма важный для теории пассивности металлов экспериментальный факт, что пассивирующая окисная пленка на же-

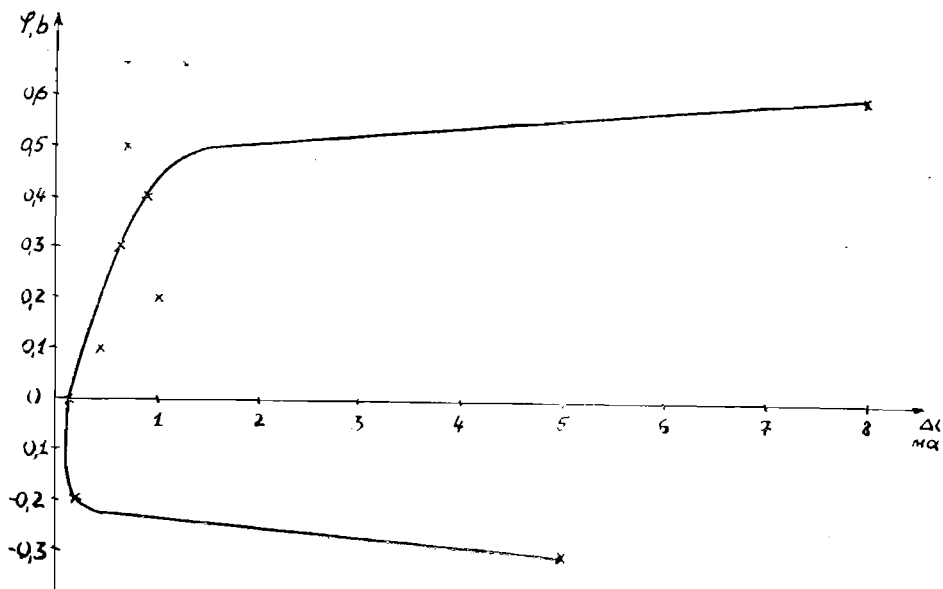


Рис. 2. Зависимость изменения стационарной плотности тока от потенциала.

лезе не только тормозит проникновение через нее ионов железа или кислорододержащих частиц при анодной поляризации, но также является малопроницаемой для более подвижных частиц — протонов.

### ВЫВОДЫ

1. В работе получены кривые изменения анодного тока в растворе 5 н. КОН до и после включения катодной поляризации с другой стороны электрода при постоянном потенциале в интервале от  $-0,3$  в до  $+0,6$  в относительно окисно-ртутного электрода.

2. Обнаружено, что в области пассивного состояния железа, т. е. в интервале потенциалов от  $-0,2$  в до  $+0,5$  в, скорость проникновения протонов через окисную пленку не велика и мало зависит от потенциала.

3. В области потенциалов, соответствующих активному состоянию железа, скорость проникновения протонов в несколько раз больше, чем в пассивном состоянии.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Uhling, N. E. Carr, P. N. Schneider — Trans. Electrochem. Soc., 1941, 79, 111.
2. И. А. Багоикая, А. Н. Фрумкин — ДАН, 1953, 92, 979.
3. И. А. Багоикая — ДАН, 1956, 107, 843.
4. R. T. Davis, Jr., T. J. Butler — J. Electrochem. Soc., 1958, 105, 563.
5. Я. М. Колотыркин, Г. М. Флорианович — Хим. наука и пром., 1958, 3, 483.
6. H. Gerischer — Angew. Chem., 1958, 70, 285.
7. U. F. Frank — Werkstoffe und Korrosion, 1958, 9, 504.
8. Я. М. Колотыркин, И. М. Брыскин, Г. М. Флорианович, А. Н. Чемоданов — Проблемы физической химии, 1963, 3, 14.
9. P. D. Lukovtsev and G. J. Slaidin — Elektrochimika Acta, 1962, 6, 17.
10. Г. Я. Слайдинь, П. Д. Луковцев — Докл. АН СССР, 1962, 142, 1130.
11. П. Д. Луковцев, Г. Я. Слайдинь — ЖФХ, 1964, 37, 556.
12. Н. А. Галактионова — Водород в металлах, М., Металлургиядат, 1959, 26.
13. Ю. Р. Эванс — Коррозия и окисление металлов, М., Машгиз, 1962, 374.

**ÜBER DIE DIFFUSION DER PROTONEN DURCH  
DAS PASSIVIERTE EISEN**

G. J. Slaidiņš, U. J. Alksnis, I. P. Sloka, P. D. Lukovcev

ZUSAMMENFASSUNG

1. In der Arbeit sind die Veränderungskurven des anodischen Stromes vor und nach der Einschließung der katodischen Polarisation von der anderen Seite der Elektrode bei unverändlichen Potential im Interval von  $-0,3$  V bis  $+0,6$  V aufgenommen.

2. Es ist festgestellt, daß die Geschwindigkeit der Diffusion der Protonen durch das passivierte Eisen in dem Gebiet der Potentiale von  $-0,2$  V bis  $+0,5$  V nicht groß ist und der Einfluß der Protonen auf die Elektrodenprozesse im diesen Gebiet der Potentiale klein und kaum vom Potential abhängt.

3. In dem Gebiet der Potentiale, wo das Eisen aktiv ist, ist die Geschwindigkeit der Protonen manchmal größer als im passivierten Gebiet.

В. К. Берзиня, Э. Ю. Янсон, Р. А. Приедите

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОИЗВЕДЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ НЕКОТОРЫХ ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ ГАЛОГЕН- И МЕТИЛПРОИЗВОДНЫХ 8-МЕРКАПТОХИНОЛИНА

Поступило 27 VI 1969

Определены ПР внутрикомплексных солей 5-бром-, 5-хлор-, 4-метил- и некоторых 3-бром-8-меркаптохинолинов цинка, никеля, меди, золота, серебра, палладия, и молибдена методом насыщения и методом растворения их в кислотах и в комплексообразующих веществах.

Величина ПР двухвалентных металлов уменьшается в направлении  $Zn > Ni > Cu > Au > Pd > Mo$ .

ПР галоген- и метилпроизводных одного и того же металла имеет тенденцию уменьшаться в направлении 3-бром- > 5-хлор- > 5-бром- > 4-метил- производные.

Произведение растворимости (ПР), как известно, является важнейшей характеристикой малорастворимых веществ. Во многих случаях оно позволяет судить о возможностях применения этих веществ для различных аналитических целей. Численные значения ПР, например, представляют интерес в случае разработки методов разделения элементов, основанных на реакциях осаждения малорастворимых комплексных соединений с галоген- и метилпроизводными 8-меркаптохинолина. Они могут быть также использованы при разработке методов амперометрического и потенциометрического определения малых количеств различных элементов с помощью этих реагентов.

Настоящая статья посвящена определению значений ПР для малорастворимых в воде комплексов ионов металлов с некоторыми метил- и галогенпроизводными 8-меркаптохинолина. В случаях, когда комплексное соединение хорошо экстрагируется органическими растворителями, был использован метод кривых насыщения по Харькову и Барковскому [1].

В случаях же плохо экстрагируемых комплексов, когда этот метод непригоден, применялся метод растворения в растворах кислот и комплексообразующих веществ [2].

**Определение значений ПР методом насыщения.** Определение проводят следующим образом. К  $n$  миллилитрам хлороформенного раствора реагента добавляют 10- $n$  миллилитров хлороформа. Концентрацию реагента потом определяют спектрофотометрически по измерениям поглощения при длине волны, соответствующей максимуму светопоглощения. В наших опытах эта концентрация колебалась от  $10^{-2}$  до  $10^{-4}$  мол/л.

К полученному раствору реагента добавляют равный объем водного раствора соли металла и взбалтывают в течение 40 минут, что достаточно для достижения равновесия. Начальная концентрация ионов ме-

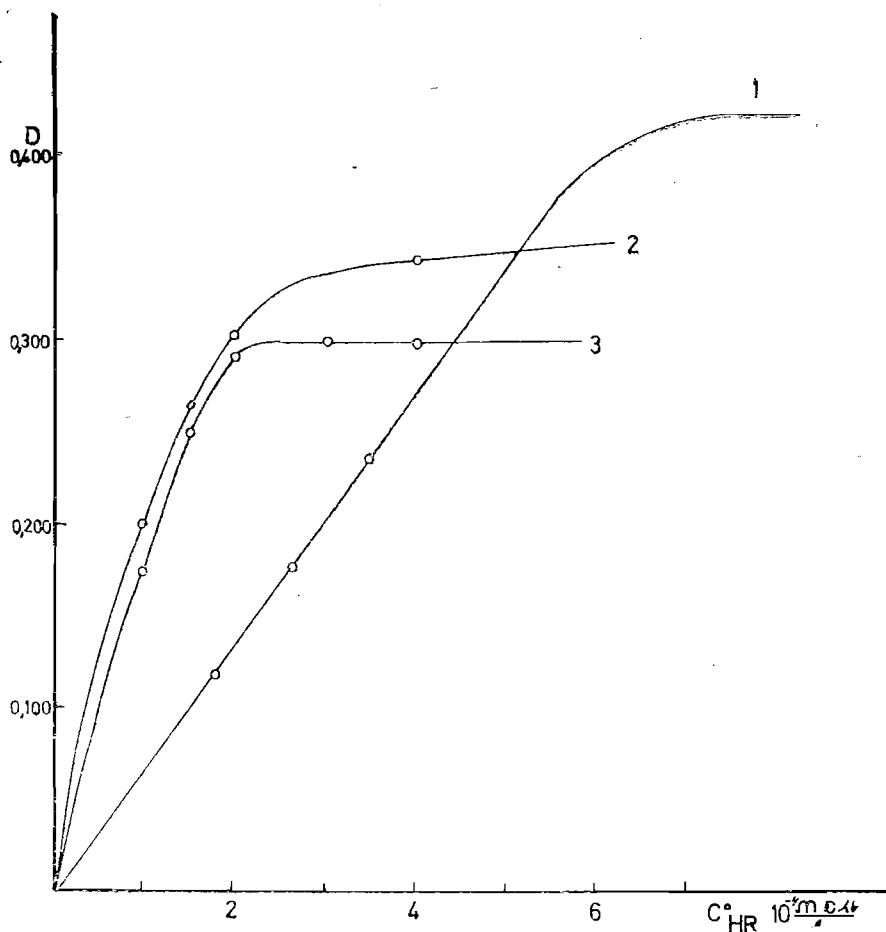


Рис. 1. Кривые насыщения 8-меркаптохинолинов молибдена: 1 — 4-метил-8-меркаптохинолилат молибдена; 2 — 5-хлор-8-меркаптохинолилат молибдена; 3 — 5-бром-8-меркаптохинолилат молибдена.

талла была постоянной, равной  $5 \cdot 10^{-6}$  и  $1 \cdot 10^{-5}$  грамм-ионов в литре, а в случае ионов меди еще и  $1 \cdot 10^{-6}$  грамм-ионов в литре. Экстракция проводилась при значениях pH водной фазы, при которых экстрагируется 50% комплексного соединения. Эти значения pH приведены в литературе [3—7]. Для создания необходимой кислотности использовалась соляная кислота, а также буферные системы KCl—HCl и янтарная кислота — бора.

После экстракции на спектрофотометре СФ-4А измерялась оптическая плотность раствора (кюветы кварцевые 10 мм) и строился график зависимости оптической плотности от концентрации реагента. Полученные кривые насыщения 8-меркаптохинолинов молибдена показаны на рис. 1.

Вычисление значений ПР велось по формуле [1]:

$$ПР = \frac{c_{M_0} (D_2 - D_1) [R^{-n}]_1 [R^{-n}]_2}{D_0 \{ [R^{-n}]_2^n - [R^{-n}]_1^n \}}, \quad (1)$$



где  $c_{\text{Me}}$  — общая концентрация ионов металла,  $D_1$  и  $D_2$  оптические плотности, пропорциональные связанному в комплекс количеству металла,  $D_0$  — оптическая плотность в случае, когда все ионы металла связаны в комплекс. Она соответствует участку кривой, асимптотически приближающемуся к некоторой прямой, расположенной параллельно оси абсцисс,  $n$  — стехиометрический коэффициент реакции,  $[R^-]_1$  и  $[R^-]_2$  концентрации 8-меркаптохинолиниатов в двух точках на линейном участке кривой насыщения. 5-бром-, 5-хлор- и 4-метил-8-меркаптохинолины подобно 8-меркаптохинолину являются амфотерными соединениями. Равновесная концентрация 5-бром-, 5-хлор- и 4-метил-8-меркаптохинолинов может быть вычислена по формуле

$$c_R = [H_2R^+] + [HR] + [R^-],$$

откуда

$$[R^-] = \frac{c_R}{\frac{[H^+]^2}{K_{SH}K_{NH}} + \frac{[H^+]}{K_{SH}} + 1}. \quad (2)$$

Для вычисления концентрации 8-меркаптохинолиниатов ионов в точках на линейном участке кривой можем пользоваться уравнением:

$$[R^-] = \frac{c_{HR}^0 - nc_{\text{Me}} \frac{D_k}{D_0}}{\frac{[H^+]^2}{K_{SH} \cdot K_{NH}} + \frac{[H^+]}{K_{SH}} + 1}, \quad (3)$$

где  $c_{\text{Me}}$  — общая концентрация ионов металла.

$c_{HR}^0$  — исходная концентрация реагента,  $K_{SH}$  и  $K_{NH}$  — кислотная и основная константы диссоциации реагента,  $D_k$  — оптическая плотность, пропорциональная связанному в комплекс количеству металла.

Значения ПР были найдены в результате подстановки в формулу (1) результатов вычислений концентраций  $[R^-]$  в двух точках линейного участка кривой насыщения.

Значения  $K_{SH}$  и  $K_{NH}$  соответствующих галоген- и метилпроизводных взяты из литературы [8].

Реагент	$pK_{SH}$	$pK_{NH}$
5-Cl-R	7,26	1,48
5-Br-R	7,30	1,43
3-Br-R	6,60	—
4-CH <sub>3</sub> -R	9,23	2,23

Так как в литературе отсутствуют данные  $K_{NH}$  3-бром-8-меркаптохинолина, ПР его этим методом не определялось. Составы внутрикомплексных солей взяты из литературы [3—7, 9].

Результаты определения ПР 5-бром-, 5-хлор- и 4-метил-8-меркаптохинолинов молибдена приведены в табл. 1. В таблице 4 приведены средние значения рПР 5-бром-, 5-хлор- и 4-метил-8-меркаптохинолинов меди, цинка и молибдена, вычисленные по данному методу.

**Определение значений ПР методом растворения осадков в растворах кислот и комплексобразующих веществ.**

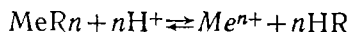
Свежеприготовленные в определенных условиях кристаллические осадки количеством  $\sim 0,1$  г, помещают в плоскодонную колбу, в которую налито 100 мл растворителя, освобожденного от растворенного кислого рода продуванием азота. Заполняют колбу азотом и плотно закрывают

Таблица 1

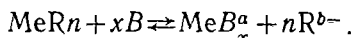
Определение произведения растворимости 8-меркаптохинолинов молибдена методом насыщения

Название	Кислотность при 50% экстракции	$\lambda_{\text{max}}$ нм	$\frac{c_{\text{ме}}}{c_{\text{ион}}}$ л	$\frac{c^{\circ} \text{HR}}{z\text{-моль}}$ л	$\frac{[R-]}{c_{\text{ион}}}$ л	$D_k$	$D_0$	ПР 22 °С	ПР среднее 22 °С
5-бром-8-меркаптохинолинов молибдена	2н. НСl	435	$1 \cdot 10^{-6}$	$1,53 \cdot 10^{-4}$	$6,92 \cdot 10^{-14}$	0,250	0,300	$0,971 \cdot 10^{-32}$	$1,12 \cdot 10^{-32}$
				$1,02 \cdot 10^{-4}$	$4,63 \cdot 10^{-14}$	0,175			
				$2,04 \cdot 10^{-4}$	$9,26 \cdot 10^{-14}$	0,287			
				$1,02 \cdot 10^{-4}$	$4,63 \cdot 10^{-14}$	0,175			
				$2,04 \cdot 10^{-4}$	$9,26 \cdot 10^{-14}$	0,287			
$1,53 \cdot 10^{-4}$	$6,92 \cdot 10^{-14}$	0,250							
5-хлор-8-меркаптохинолинов молибдена	2н. НСl	434	$5 \cdot 10^{-4}$	$1,61 \cdot 10^{-4}$	$6,84 \cdot 10^{-14}$	0,269	0,340	$3,79 \cdot 10^{-33}$	$4,91 \cdot 10^{-33}$
				$1,07 \cdot 10^{-4}$	$4,56 \cdot 10^{-14}$	0,200			
				$2,14 \cdot 10^{-4}$	$9,12 \cdot 10^{-14}$	0,310			
				$1,07 \cdot 10^{-4}$	$4,56 \cdot 10^{-14}$	0,200			
				$2,14 \cdot 10^{-4}$	$9,12 \cdot 10^{-14}$	0,310			
$1,61 \cdot 10^{-4}$	$6,84 \cdot 10^{-14}$	0,269							
4-метил-8-меркаптохинолинов молибдена	рН 0,3	423	$5 \cdot 10^{-6}$	$2,69 \cdot 10^{-4}$	$3,62 \cdot 10^{-15}$	0,188	0,425	$1,73 \cdot 10^{-36}$	$1,51 \cdot 10^{-36}$
				$1,76 \cdot 10^{-4}$	$2,36 \cdot 10^{-15}$	0,118			
				$3,52 \cdot 10^{-4}$	$4,74 \cdot 10^{-15}$	0,236			
				$1,76 \cdot 10^{-4}$	$2,36 \cdot 10^{-15}$	0,118			
				$3,52 \cdot 10^{-4}$	$4,74 \cdot 10^{-15}$	0,236			
$2,69 \cdot 10^{-4}$	$3,62 \cdot 10^{-15}$	0,188							

пробкой. Растворение проводят при  $t^{\circ} 22^{\circ}\text{C}$  при непрерывном взбалтывании. Как показали предварительные опыты, равновесие наступает в течение 6—8 часов:



или



$\text{B}$  — комплексообразующий агент.

Отфильтровывают нерастворившийся осадок и определяют концентрацию ионов металла в фильтрате. Концентрация ионов  $[\text{Zn}^{2+}]$ ,  $[\text{Cu}^{2+}]$ ,  $[\text{Ni}^{2+}]$ ,  $[\text{Hg}^{2+}]$ ,  $[\text{Pd}^{2+}]$ ,  $[\text{Ag}^{+}]$  и  $[\text{AuCl}_x]^{3-x}$  была определена спектрофотометрически с помощью дитизона [10]. Для определения концентрации иона  $[\text{MoS}_2^{2+}]$  использовался роданидный комплекс [11]. Спектрофотометрические определения были выполнены на приборе СФ—4А. Концентрацию ионов  $[\text{Ag}^{+}]$ ,  $[\text{Cu}^{2+}]$  и  $[\text{Pd}^{2+}]$  определяли также потенциометрически, пользуясь уравнением

$$E = E_0 + \frac{0,05916}{n} \lg(\text{Me}^{n+}).$$

Измерения проводились на потенциометре Р-307 чувствительностью  $2 \cdot 10^{-6}$  в. Нольинструментом служил зеркальный гальванометр типа М 195/2, чувствительность которого  $3,9 \cdot 10^{-9}$  А. Электрод сравнения — насыщенный каломельный, индикаторный — тонкие пластинки серебра, меди и палладия соответственно. Измерения рН осуществлялись рН-метром ЛПУ-01 со стеклянным электродом.

Общая концентрация аниона определялась иодометрическим титрованием; в случаях концентраций меньше  $10^{-6}$  мол/л ее вычисляли теоретически по данным концентрации металла.

Равновесная концентрация 5-бром-, 5-хлор- и 4-метил-8-меркаптохинолинат ионов вычислялась по формуле (2). В случае применения в качестве растворителя растворов гидрата окиси аммония, когда значения рН высоки, общая концентрация аниона была приравнена концентрации иона производного 8-меркаптохинолина.

В случае растворения осадков в кислотах значение ПР определялось по уравнению:  $\text{ПР}_{\text{MeRn}} = (\text{Me}^{n+}) (\text{R}^{-})^n$ , где  $(\text{Me}^{n+})$  — активность ионов металла,  $(\text{R}^{-})$  — активность иона производного 8-меркаптохинолина. Значения коэффициентов активности для ионов металла и реагента были вычислены по формуле

$$\lg \gamma = \frac{-0,5z^2\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}, \text{ где}$$

$\mu$  — ионная сила раствора;

$z$  — заряд иона.

Для вычисления ПР осадков, растворенных в растворах комплексообразующих веществ, применялось уравнение, которым пользовались Ю. И. Усатенко и Г. В. Заморская [12] для определения ПР тионалидатов ртути, висмута, меди и палладия:

$$\text{ПР}_{\text{MeRn}} = \frac{[\text{MeB}_x^{a+}]^m [\text{R}^{b-}]^n}{[\text{B}]^x} \cdot K_{\text{MeB}_x^{a+}},$$

где  $\text{B}$  — комплексообразующее вещество,  $K_{\text{MeB}_x^{a+}}$  — константа нестойкости комплексного иона.

Таблица 2

## Определение произведения растворимости 8-меркаптохинолинов молибдена методом растворения

Название	Растворители	[H <sup>+</sup> ] в момент равновесия	μ раствора	μ <sub>МоО<sub>2</sub><sup>2+</sup></sub>	μ <sub>R<sup>-</sup></sub>	(МоО <sub>2</sub> <sup>2+</sup> ) $\frac{\text{г-ион}}{\text{л}}$	(МоО <sub>2</sub> <sup>2+</sup> ) $\frac{\text{г-ион}}{\text{л}}$	$\frac{c_{HR}}{\text{г-моль}} \frac{\text{л}}{\text{л}}$	$\frac{[R^-]}{\text{г-ион}} \frac{\text{л}}{\text{л}}$	$\frac{(R^-)}{\text{г-ион}} \frac{\text{л}}{\text{л}}$	ПР 22 °С	ПР среднее 22 °С
5-бром-8-меркаптохинолилат молибдена	0,1 н. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5,74 · 10 <sup>-2</sup>	0,15	0,27	0,72	4,18 · 10 <sup>-7</sup>	1,12 · 10 <sup>-7</sup>	8,36 · 10 <sup>-7</sup>	2,87 · 10 <sup>-13</sup>	2,07 · 10 <sup>-13</sup>	4,79 · 10 <sup>-33</sup>	
	0,2 н. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,26 · 10 <sup>-1</sup>	0,30	0,20	0,67	9,98 · 10 <sup>-7</sup>	1,99 · 10 <sup>-7</sup>	2,05 · 10 <sup>-6</sup>	1,86 · 10 <sup>-13</sup>	1,25 · 10 <sup>-13</sup>	3,10 · 10 <sup>-33</sup>	3,69 · 10 <sup>-33</sup>
	0,3 н. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,90 · 10 <sup>-1</sup>	0,45	0,16	0,63	1,85 · 10 <sup>-6</sup>	2,96 · 10 <sup>-7</sup>	3,84 · 10 <sup>-6</sup>	1,66 · 10 <sup>-13</sup>	1,04 · 10 <sup>-13</sup>	3,20 · 10 <sup>-33</sup>	
5-хлор-8-меркаптохинолилат молибдена	0,1 н. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5,74 · 10 <sup>-2</sup>	0,15	0,27	0,72	3,60 · 10 <sup>-7</sup>	0,97 · 10 <sup>-7</sup>	7,20 · 10 <sup>-7</sup>	2,52 · 10 <sup>-13</sup>	1,81 · 10 <sup>-13</sup>	3,18 · 10 <sup>-33</sup>	
	0,2 н. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,20 · 10 <sup>-1</sup>	0,30	0,20	0,67	7,60 · 10 <sup>-7</sup>	1,52 · 10 <sup>-7</sup>	1,52 · 10 <sup>-6</sup>	1,50 · 10 <sup>-13</sup>	1,01 · 10 <sup>-13</sup>	1,55 · 10 <sup>-33</sup>	2,32 · 10 <sup>-33</sup>
	0,3 н. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,85 · 10 <sup>-1</sup>	0,45	0,16	0,63	1,63 · 10 <sup>-6</sup>	0,26 · 10 <sup>-6</sup>	3,26 · 10 <sup>-6</sup>	1,47 · 10 <sup>-14</sup>	9,26 · 10 <sup>-14</sup>	2,23 · 10 <sup>-33</sup>	
4-метил-8-меркаптохинолилат молибдена	0,1 н. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5,74 · 10 <sup>-2</sup>	0,15	0,27	0,72	3,45 · 10 <sup>-6</sup>	0,93 · 10 <sup>-6</sup>	4,40 · 10 <sup>-6</sup>	4,20 · 10 <sup>-15</sup>	3,02 · 10 <sup>-15</sup>	8,48 · 10 <sup>-36</sup>	
	0,2 н. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,30 · 10 <sup>-1</sup>	0,30	0,20	0,67	9,02 · 10 <sup>-6</sup>	1,80 · 10 <sup>-6</sup>	1,80 · 10 <sup>-5</sup>	3,53 · 10 <sup>-15</sup>	2,36 · 10 <sup>-15</sup>	10,08 · 10 <sup>-36</sup>	9,67 · 10 <sup>-36</sup>
	0,3 н. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,82 · 10 <sup>-1</sup>	0,45	0,16	0,63	1,55 · 10 <sup>-5</sup>	2,48 · 10 <sup>-6</sup>	3,22 · 10 <sup>-5</sup>	3,27 · 10 <sup>-15</sup>	2,06 · 10 <sup>-15</sup>	10,51 · 10 <sup>-36</sup>	

Без особой погрешности  $[MeB_x^{a+}]$  можно приравнивать концентрации ионов металла.

Таким образом, окончательно для расчета получаем формулу:

$$ПР_{Me_n} R_n = \frac{[Me^{a+}]^m [R^{b-}]^n}{[B]^x} \cdot K_{MeB_x^{a+}} \quad (4)$$

В качестве комплексообразующего вещества для растворения производных 8-меркаптохинолинов серебра, меди, никеля и цинка применялся раствор гидрата окиси аммония.

Для растворения комплексов палладия и 4-метил-8-меркаптохинолината ртути применялись комплексообразующие вещества: растворы  $KBr$  и  $KCl$  соответственно.

Так как ионная сила в случае применения в качестве растворителя гидрата окиси аммония низка, для определения ПР мы пользовались уравнением (4) в концентрационном виде. При вычислении результатов были использованы следующие значения констант нестойкости комплексов ионов [13]

Таблица 3

Определение произведения растворимости 3-бром-8-меркаптохинолината серебра методом растворения

Растворитель	$[H^+]$ в момент равновесия	$\mu$ раствора	$[Ag^+]$ $\frac{г-ион}{л}$	$C_{NR}$ $\frac{г-моль}{л}$	$[R^-]$ $\frac{г-ион}{л}$	ПР 22 °С	ПР среднее 22 °С
0,1 н . $NH_4 OH$	$0,73 \cdot 10^{-11}$	0,0013	$9,12 \cdot 10^{-7}$	$9,12 \cdot 10^{-7}$	$9,12 \cdot 10^{-7}$	$4,77 \cdot 10^{-18}$	$5,06 \cdot 10^{-18}$
0,2 н . $NH_4 OH$	$0,53 \cdot 10^{-11}$	0,0018	$1,89 \cdot 10^{-6}$	$1,89 \cdot 10^{-6}$	$1,89 \cdot 10^{-6}$	$5,04 \cdot 10^{-18}$	
0,3 н . $NH_4 OH$	$0,43 \cdot 10^{-11}$	0,0023	$2,90 \cdot 10^{-6}$	$2,90 \cdot 10^{-6}$	$2,90 \cdot 10^{-6}$	$5,37 \cdot 10^{-18}$	

Таблица 4

Значение рПР 8-меркаптохинолинов

Металл	5-бром-8-меркаптохинолилаты	5-хлор-8-меркаптохинолилаты	3-бром-8-меркаптохинолилаты	4-метил-8-меркаптохинолилаты
Zn метод насыщения метод растворения	23,01	20,10	—	26,46
	28,57	28,27	25,07	32,03
Ni	29,74	29,62	25,55	32,97
Cu метод насыщения метод растворения	29,53	29,12	—	32,84
	30,24	30,15	27,01	33,77
Au	30,35	31,03	—	30,15
Pd	31,61	31,07	27,98	36,28
Mo метод насыщения метод растворения	31,95	32,31	—	34,82
	32,43	32,64	—	35,02
Ag	18,16	18,40	17,30	22,19
Pg	—	—	—	31,20

$$K_{[Ag(NH_3)_2]^+} = 5,75 \cdot 10^{-8} \quad K_{[PdBr_2]^{2-}} = 8,00 \cdot 10^{-14}$$

$$K_{[Ni(NH_3)_6]^{2+}} = 1,23 \cdot 10^{-8} \quad K_{[HgCl_4]^{2-}} = 8,51 \cdot 10^{-16}$$

$$K_{[Cu(NH_3)_4]^{2+}} = 9,33 \cdot 10^{-13} \quad K_{[Zn(NH_3)_4]^{2+}} = 2,00 \cdot 10^{-9}$$

Результаты определения значений ПР 8-меркаптохинолинов молибдена, полученные по методу растворения осадков в кислотах, приведены в табл. 2. Результаты определения ПР 3-бром-8-меркаптохинолинов серебра, полученные по методу растворения осадков в растворах комплексообразующего вещества (гидрата окиси аммония), приведены в табл. 3. В табл. 4 приведены все полученные нами значения рПР.

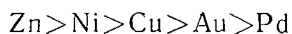
### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Банковским были вычислены ПР для 5-хлор- и 5-бром-8-меркаптохинолинов цинка, никеля, молибдена и др. по данным определения соответствующих двухфазных констант нестойкости и растворимости в хлороформе [8]. Если сравнить эти значения с полученными нами значениями, можно отметить некоторое расхождение в случае комплексов цинка и никеля. Разумеется, в этих случаях получены различные модификации внутрикомплексных соединений.

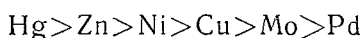
Величина ПР внутрикомплексных солей цинка, вычисленная по кривым насыщения, значительно выше тех значений, которые получены в результате растворения гидрата окиси аммония. Видимо, здесь сильно сказывается влияние старения осадков.

Данные для ПР комплексов меди и молибдена близки к данным, полученным Банковским.

Величина ПР комплексов двухвалентных металлов уменьшается в таком же направлении как и значения ПР их сульфидов:



Эта последовательность сохраняется для 5-хлор-, 5-бром- и 3-бром-8-меркаптохинолинов. Несколько другой вид имеют значения ПР 4-метил-8-меркаптохинолинов:



В случае остальных комплексов ртути, значение ПР мы не могли определять из-за слишком малой растворимости этих соединений.

В случае комплексов цинка, меди, никеля и палладия значения ПР уменьшаются в следующем порядке: 3-бром->5-хлор->5-бром->4-метилпроизводные, а в случае комплексов серебра, молибдена и золота в порядке: 3-бром->5-бром->5-хлор->4-метилпроизводные.

Значения ПР 5-хлор- и 5-бромпроизводных очень близки друг к другу, а значения ПР 3-бром- и 4-метилпроизводных отличаются в большей мере.

### ЛИТЕРАТУРА

1. М. З. Харьковер, В. Ф. Барковский. ЖАХ, 1966, 21, 694.
2. А. Қ. Бабко. Научные записки Киевского Гос. ун-та, Киев, 1935, 120.
3. Ю. А. Банковский. Д. Э. Зарума, М. Э. Красовска, А. Ф. Иевиньш. И. К. Лабренце. Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1965, 662.
4. Я. А. Цируле, Ю. А. Банковский, Я. В. Ашакс, А. Ф. Иевиньш. Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1965, 467.
5. Я. А. Цируле, Ю. А. Банковский, А. Ф. Иевиньш, Я. В. Ашакс. — Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1963, 135.
6. Я. А. Цируле, А. П. Стурис, Ю. А. Банковский, А. Ф. Иевиньш. Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1967, 407.
7. Ю. А. Банковский, Г. П. Межараупс, А. Ф. Иевиньш. Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1962, 323.

8. Ю. А. Банковский. Меркаптохинолины и их взаимодействие с ионами металлов. Докторская диссертация. Рига, 1968. 9. В. К. Берзиня, Э. Ю. Янсон, Р. В. Зинченко. — Уч. зап. Латв. гос. ун-та, 1967, 88, 92. 10. Г. Иванчев. Дитизон и его применение. — М., 1967. 11. Г. Шарло. Методы аналитической химии. — «Химия», М—Л, 1965, 720. 12. Ю. И. Усатенко, Г. В. Заморская. Укр. хим., ж., 1963, 29, 925. 13. Ю. Ю. Лурье. — Справочник по аналитической химии. «Химия», М., 1967.

**DIE BESTIMMUNG DER LÖSLICHKEITSPRODUKTE  
VON EINIGEN INNEREN KOMPLEXSALZEN MIT  
HALOGEN- UND METHYLDERIVATEN DES 8-MERCAPTOCHINOLINS**

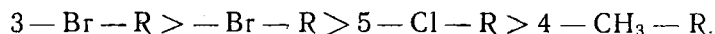
V. Bērziņa, E. Jansons, R. Priedīte

**ZUSAMMENFASSUNG**

Es wurde das Löslichkeitsprodukt von inneren Komplexsalzen des 5-Brom-8-mercaptochinolins, 3-Brom-8-mercaptochinolins, 5-Chlor-8-mercaptochinolins und 4-Methyl-8-mercaptochinolins mit Zink, Nickel (II), Kupfer (II), Gold (III), Palladium (II) und Molybdän (VI) bestimmt.

Die Werte des Löslichkeitsprodukts von zweiwertigen Metallen verringern sich in folgender Reihe  $Zn > Ni > Cu > Au > Pd > Mo$ .

Der Wert des Löslichkeitsprodukts von Halogen- und Methylderivaten desselben Metalls verringert sich:



УДК 542-61+541.49

А. А. Апсит, Э. Ю. Янсон

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФЕНИЛДИТИОАЦЕТАТОВ МЕДИ (II), ЦИНКА, КАДМИЯ, ОЛОВА (II) И СВИНЦА (II)

Поступило 27 VI 1969

Экстракционно-фотометрическим методом исследованы фенилдитиоацетаты меди(II), цинка, кадмия, олова (II) и свинца (II), которые в оптимальных условиях рН экстрагируются в виде соединений  $MeR_2$ . Исследования УФС хлороформенных экстрактов фенилдитиоацетатов этих металлов показывают аналогию физических свойств соединений элементов, расположенных по диагонали в периодической системе элементов, имеющих одно и то же окислительное число.

В предыдущей работе [1] нами было показано, что фенилдитиоацетат тетраэтиламмония реагирует с ионами металлов, которые способны к образованию нерастворимых в воде сульфидов. Образовавшиеся окрашенные фенилдитиоацетаты трудно растворимы в воде, но хорошо экстрагируются в органических растворителях. Лучшим экстрагентом является хлороформ.

С другой стороны, органические реактивы, содержащие тионную и тиольную группу, уже находят применение в фотометрическом анализе, и поэтому детальное изучение фенилдитиоацетатов также представляет как теоретический, так и практический интерес.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления рабочего раствора реактива необходимой концентрации соответствующее количество фенилдитиоацетата тетраэтиламмония растворяют в минимальном объеме эталона и разбавляют водой до метки.

Интервалы рН экстракции хлороформом фенилдитиоацетатов металлов из водной среды, составы их и УФС поглощения определяют по следующей методике: в колбу с пришлифованной пробкой наливают 15 мл буферного раствора с необходимым рН, затем добавляют водный раствор реактива и соли металла, после чего взбалтывают содержимое колбы. Наконеч приливают 10 мл хлороформа и вновь взбалтывают содержимое колбы определенное время, которое находят экспериментально как время достижения максимальной оптической плотности экстракта. После экстракции содержимое колбы переливают в делительную воронку. После расслоения фаз отделяют хлороформенный экстракт, фильтруют через комочек ваты и измеряют его светопоглощения или на спектрофотометре СФ-4А, или на фотоэлектроколориметре ФЭК-56 при длине волны 364 нм в кюветах с  $l=1$  см, обычно относительно хлороформа. рН водной фазы измеряют на рН-метре ЛПУ-01. По известной методике [2] определена также степень извлечения комплексного соединения (R). Полученные результаты представлены на рисунках 1 и 2. Составы фенилдитиоацетатов металлов определялись методами молярных серий и молярных отношений.

Экстракция и УФС фенилдитиоацетата тетраэтиламмония в хлороформе в зависимости от рН водной фазы. УФС фенилдитиоацетата тетраэтиламмония в хлороформе имеет только один максимум при 310 нм. Спектры экстрактов фенилдитиоацетата тет-



раэтиламмония из водной фазы в пределах рН от 0 до 4,8 также имеют один максимум при 302 нм и одинаковые значения оптической плотности. Повышение рН водной фазы не вызывает сдвига максимума поглощения реагента в хлороформе, однако, в связи с уменьшением экстракции реагента в хлороформе, постепенно уменьшается оптическая плотность экстракта. Начиная от рН 8,0 и выше, хлороформенные экстракты реактива имеют постоянное небольшое значение оптической плотности, поэтому при исследовании комплексных соединений реэкстракция избытка реагента из хлороформа не имеет практического значения. При увеличении количества реагента выше стехиометрического необходимо учесть вклад светопоглощения самого реактива.

**Фенилдитиоацетат меди (II).** Образование фенилдитиоацетата меди происходит в широком интервале рН, однако максимальные значения оптической плотности экстракта наблюдаются в интервале рН от 2 до 10 (рис. 1). При рН 5,6 образуется комплексное соединение  $CuR_2$ , где R-ион фенилдитиоацетата. В УФС фенилдитиоацетата меди в хлороформе (рис. 2) наблюдаются один скрытый максимум при 307 нм и один расплывчатый максимум при 400 нм.

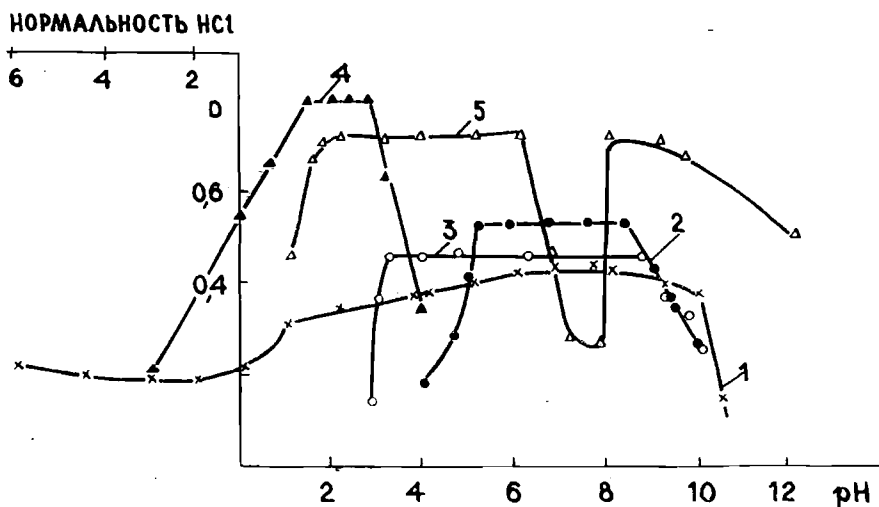


Рис. 1. Зависимость экстракции фенилдитиоацетатов от рН водной фазы: 1 — меди (II)  $C_{реак} = 5 \cdot 10^{-3}$  М, 0,4 мл;  $C_{мет} = 1 \cdot 10^{-3}$  г-ион/л, 1 мл;  $t_{экстр} = 4$  мин;  $R = 100,0\%$ ; 2 — цинка;  $C_{реак} = 5 \cdot 10^{-3}$  М, 2 мл;  $C_{мет} = 1 \cdot 10^{-3}$  г-ион/л, 1 мл;  $t_{экстр} = 2$  мин;  $R = 88,5\%$ ; 3 — кадмия;  $C_{реак} = 5 \cdot 10^{-3}$  М, 1 мл;  $C_{мет} = 1 \cdot 10^{-2}$  г-ион/л, 0,5 мл;  $t_{экстр} = 2$  мин;  $R = 96,9\%$ ; 4 — олова (II);  $C_{реак} = 5 \cdot 10^{-3}$  М, 1 мл;  $C_{мет} = 1 \cdot 10^{-2}$  г-ион/л, 1 мл;  $t_{экстр} = 3$  мин;  $R = 97,6\%$ ; 5 — свинца (II);  $C_{реак} = 5 \cdot 10^{-3}$  М, 1 мл;  $C_{мет} = 1 \cdot 10^{-3}$  г-ион/л, 1 мл;  $t_{экстр} = 3$  мин;  $R = 100,0\%$ .

**Фенилдитиоацетат цинка.** Максимальная экстракция фенилдитиоацетата цинка достигается в пределах рН от 5,2 до 8,2 (рис. 1), которые полностью совпадают с  $\alpha$ -дитионафтоатом цинка [3]. При определении состава фенилдитиоацетата цинка методом молярных отношений выяснилось, что это соединение очень неустойчивое и полностью образуется только при 10-кратном избытке реагента. В УФС фенилдитиоацетата цинка в хлороформе (рис. 2) наблюдается четко выраженный максимум при 330 нм и скрытый максимум при 333 нм.

**Фенилдитиоацетат кадмия.** Максимальная экстракция фенилдитиоацетата кадмия происходит в более широком диапазоне рН, чем цинка (рис. 1), причем он хорошо экстрагируется от рН 3,2 до рН 8,5. При рН 5,0 образуется устойчивое комплексное соединение  $CdR_2$ . УФС  $CdR_2$  в хлороформе (рис. 2) очень сильно отличается от УФС  $ZnR_2$ . В спектре имеется скрытый максимум при 294 нм и выраженный максимум при 345 нм. Очевидно, что при возрастании заряда ядра элемента в данной подгруппе усиливается координационная связь с серой тионной группы.

**Фенилдитиоацетат олова (II).** Фенилдитиоацетат олова (II) (рис. 1) хорошо экстрагируется хлороформом в узком интервале рН (от 1,5 до 2,7). В УФС соединения  $SnR_2$  в хлороформе (рис. 2) при рН 2,0 имеется только один максимум при 300 нм. Можно предполагать, что в данном случае координационная связь с серой тионной группы выражается очень слабо.

**Фенилдитиоацетат свинца (II).** Зависимость экстракции фенилдитиоацетата свинца (II) от рН водной фазы (рис. 1) отличается тем, что на кривой экстракции в

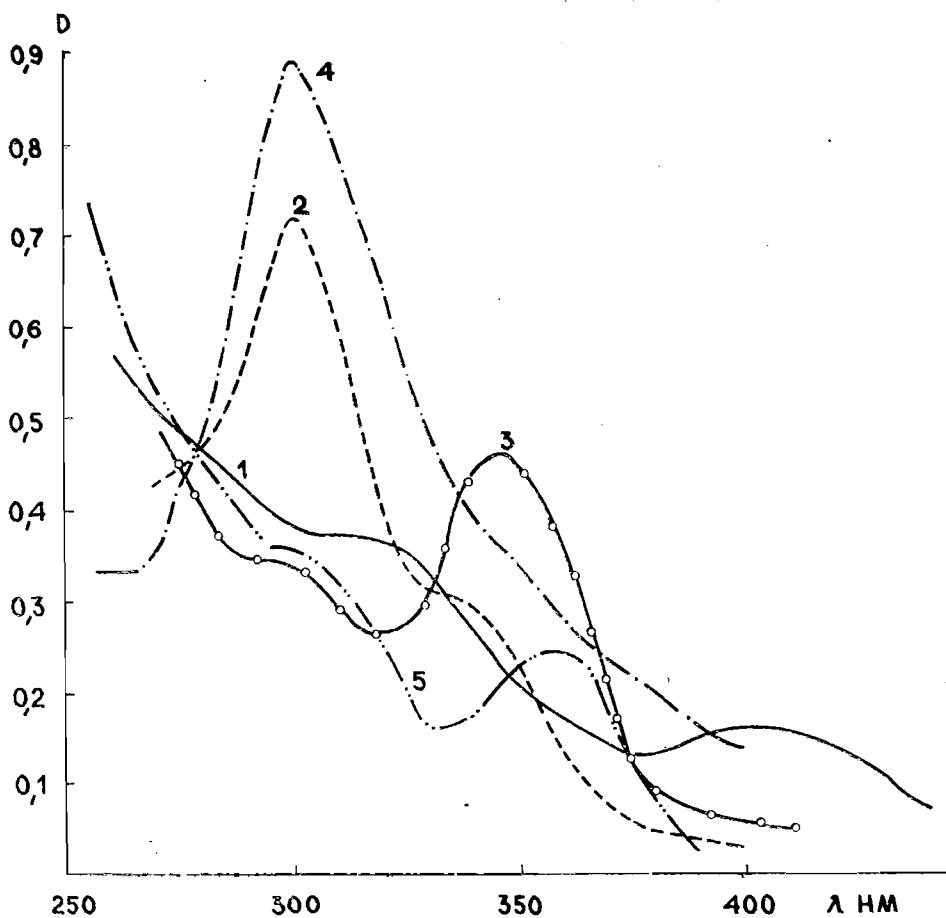


Рис. 2. УФС фенилдитиоацетатов в хлороформе: 1 — меди (II);  $C_{\text{реак}}=1 \cdot 10^{-3}$  М, 0,8 мл,  $C_{\text{мет}}=1 \cdot 10^{-3}$  г-ион/л, 0,4 мл;  $t_{\text{экстр}}=4$  мин.;  $\text{pH}=5,60$ ; 2 — цинка;  $C_{\text{реак}}=1 \cdot 10^{-3}$  М, 1,2 мл,  $C_{\text{мет}}=1 \cdot 10^{-3}$  г-ион/л, 0,6 мл;  $t_{\text{экстр}}=2$  мин.;  $\text{pH}=5,70$ ; 3 — кадмия;  $C_{\text{реак}}=1 \cdot 10^{-3}$  М, 0,8 мл,  $C_{\text{мет}}=1 \cdot 10^{-3}$  г-ион/л, 0,4 мл;  $t_{\text{экстр}}=2$  мин.;  $\text{pH}=5,05$ ; 4 — олова (II);  $C_{\text{реак}}=1 \cdot 10^{-3}$  М, 0,8 мл,  $C_{\text{мет}}=1 \cdot 10^{-3}$  г-ион/л, 0,4 мл;  $t_{\text{экстр}}=3$  мин.;  $\text{pH}=2,00$ ; 5 — свинца (II);  $C_{\text{реак}}=1 \cdot 10^{-3}$  М, 0,8 мл,  $C_{\text{мет}}=1 \cdot 10^{-3}$  г-ион/л, 0,4 мл;  $t_{\text{экстр}}=3$  мин.;  $\text{pH}=4,20$ .

диапазоне  $\text{pH}$  от 6,0 до 8,1 появляется минимум, а затем при увеличении  $\text{pH}$  происходит обычное понижение оптической плотности экстракта. В пределах  $\text{pH}$  от 1,7 до 5,9 образуется одно устойчивое соединение  $\text{PbR}_2$ , УФС которого (рис. 2) больше напоминает УФС  $\text{CdR}_2$ , чем  $\text{SnR}_2$ .

Исследованные нами УФС хлороформенных экстрактов фенилдитиоацетатов выше-рассмотренных металлов подтверждают, что и в данном случае сохраняется аналогия физических свойств соединений элементов, расположенных по диагонали в периодической системе элементов, имеющих одно и то же окислительное число.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Апсит, Э. Ю. Янсон. Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1968, 400. 2. П. Я. Яковлев, А. И. Бусев, Г. В. Козина. Сб. тр. центр. Н.-и. и-та черн. металлургии, 1966, 49, 7. 3. М. Д. Гертнер, Э. Ю. Янсон, В. П. Поммере. Уч. зап. ЛГУ, им. П. Стучки (химия), 1967, 88, 59.

**SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF COPPER(II), ZINC, CADMIUM, TIN(II) AND LEAD(II) PHENYLDITHIOACETATES****A. Apsitis, E. Jansons****SUMMARY**

Phenyldithioacetates of copper (II), zinc, cadmium, tin (II) and lead (II) have been studied by the extraction-photometric method. These substances are extracted in the form of  $MeR_2$  compounds in the optimal pH. On the basis of UVS investigations it has been established that chloroform of phenyldithioacetates of these metals have analogical physical properties of compounds, the elements of which are placed obliquely in the periodic system, having the same valency.

А. А. Апсит, Э. Ю. Янсон

### СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФЕНИЛДИТИОАЦЕТАТОВ МЫШЬЯКА (III), СУРЬМЫ (III) И ВИСМУТА (III)

Поступило 27 VI 1969

Данная работа является продолжением предыдущей и выполнена по ранее описанной методике [1].

Зависимость экстракции фенилдитиоацетатов элементов подгруппы мышьяка от рН водной фазы представлена на рис. 1. Пределы максимальной экстракции мало отличаются от  $\alpha$ -дифенилсульфатов [2] этих элементов, но несколько смещены в сторону более кислой среды. Методами молярных серий и молярных отношений установлено, что в области оптимальной экстракции образуется и переходит в органическую фазу одно устойчивое соединение  $MR_3$ , где М-ион металла и R-ион фенилдитиоацетата.

Спектры поглощения (рис. 2) фенилдитиоацетатов элементов подгруппы мышьяка в хлороформе сходны между собой, однако отличаются тем, что они не имеют максимумов поглощения. Постоянные значения молярного коэффициента светопоглощения довольно в широком диапа-

ДОРМАЛЬНОСТЬ HCl

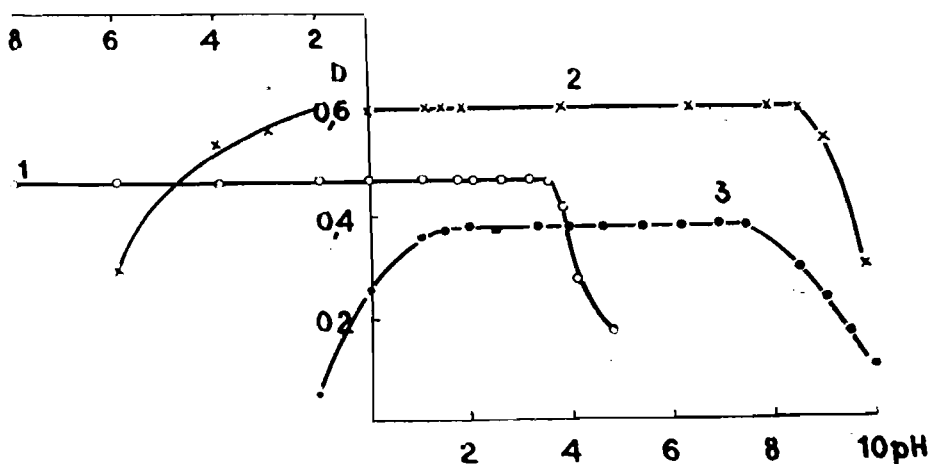


Рис. 1. Зависимость экстракции фенилдитиоацетатов от рН водной фазы: 1 — мышьяка (III);  $C_{\text{реак}}=5 \cdot 10^{-3}$  М, 2 мл;  $C_{\text{мет}}=1 \cdot 10^{-3}$  г-ион/л, 10 мл хлороформа;  $t_{\text{экстр}}=2$  мин;  $R=96,3\%$ ; 2 — сурьмы (III);  $C_{\text{реак}}=5 \cdot 10^{-3}$  М, 2 мл;  $C_{\text{мет}}=1 \cdot 10^{-3}$  г-ион/л, 1 мл; 10 мл хлороформа;  $t_{\text{экстр}}=4$  мин;  $R=100,0\%$ ; 3 — висмута (III);  $C_{\text{реак}}=5 \cdot 10^{-3}$  М, 0,5 мл;  $C_{\text{мет}}=1 \cdot 10^{-3}$  г-ион/л, 0,25 мл; 6 мл хлороформа;  $t_{\text{экстр}}=4$  мин;  $R=99,7\%$ .

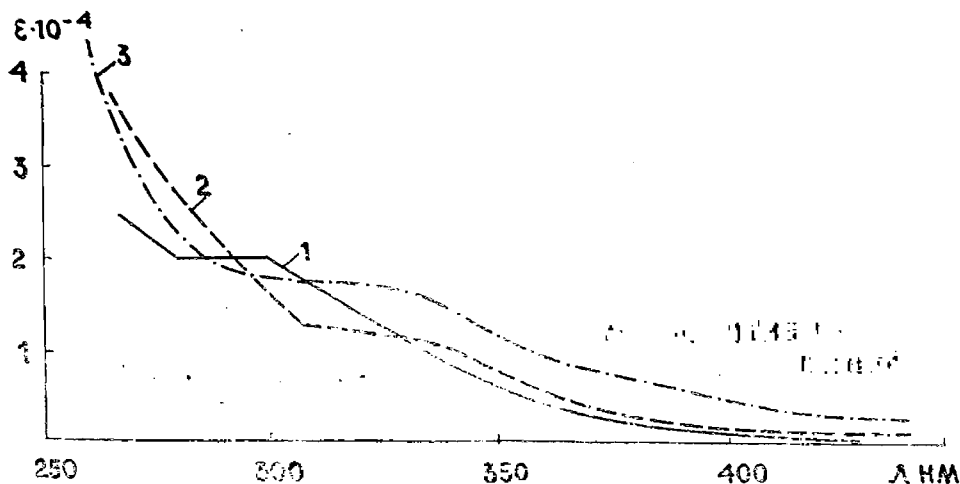


Рис. 2. УФС фенилдитиоацетатов в хлороформе: 1 — мышьяка (III);  $C_{\text{реаг}} = 1 \cdot 10^{-3}$  М, 1,5 мл;  $C_{\text{мет}} = 1 \cdot 10^{-3}$  г-ион/л, 0,3 мл;  $t_{\text{экстр}} = 2$  мин; 1 NHCl; 2 — сурьма (III);  $C_{\text{реаг}} = 1 \cdot 10^{-3}$  М, 0,9 мл;  $C_{\text{мет}} = 1 \cdot 10^{-3}$  г-ион/л, 0,3 мл;  $t_{\text{экстр}} = 3$  мин; рН 1,8; 3 — висмута (III);  $C_{\text{реаг}} = 1 \cdot 10^{-3}$  М; 0,6 мл;  $C_{\text{мет}} = 1 \cdot 10^{-3}$  г-ион/л, 0,2 мл;  $t_{\text{экстр}} = 4$  мин.; рН=4,5.

зоне длин волн также указывают на особый вид связи в этих соединениях.

Нами получен в твердом виде желтый фенилдитиоацетат висмута по следующей методике: при рН 4,5 и избытке висмута осаждают фенилдитиоацетат висмута. После декантации и промывания осадка водой его высушивают в эксикаторе над серной кислотой в течение суток. Затем осадок растворяют в минимальном количестве хлороформа и на холоде добавляют гексан до полного осаждения. Очистку производят три раза.

Элементарный состав  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CSS})_3$ : найдено %: С 40,35; Н 3,08; S 26,78; Bi 29,83. Вычислено %: С 40,45; Н 2,96; S 27,09; Bi 29,50.

Спектр твердого фенилдитиоацетата висмута в хлороформе идентичен со спектром соответствующего экстракта, что подтверждает надежность использованного нами метода определения состава и степеней извлечения комплексного соединения. Фенилдитиоацетаты элементов подгруппы мышьяка образуются и хорошо экстрагируются в широком интервале рН водной фазы (рис. 1) и имеют достаточно высокие молярные коэффициенты поглощения при рабочей длине волны (рис. 2), поэтому фенилдитиоацетат тетраэтиламмония может быть применен для избирательного экстракционно-фотометрического определения мышьяка, сурьмы и висмута.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Апсит, Э. Ю. Янсон. Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1970, 117, 35.
2. М. Д. Гертнер, Э. Ю. Янсон, В. П. Поммере, Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1967, 88, 59.

А. А. Апсит, Э. Ю. Янсон

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
ФЕНИЛДИТИОАЦЕТАТОВ ЖЕЛЕЗА (III), КОБАЛЬТА (II),  
НИКЕЛЯ (II)**

Поступило 27 VI 1969

Данная работа выполнена по ранее описанной методике [1]. Зависимость экстракции фенилдитиоацетатов металлов группы железа от pH водной фазы представлена на рис. 1. Как видно из рисунка, образование фенилдитиоацетатов железа и никеля в водной фазе и экстракция этих соединений хлороформом сильно зависит от pH водной фазы. В случае фенилдитиоацетата никеля, в диапазоне pH от 3,5 до 5,8, очевидно, образуется и экстрагируется одно соединение, а в пределах pH от 8,0 до 10,5 — другое. Данные определения состава показывают, что в обоих случаях ион никеля взаимодействует с реагентом в отношениях 1:2, однако спектры поглощения их (рис. 2, кривые 3, 4) заметно отлича-

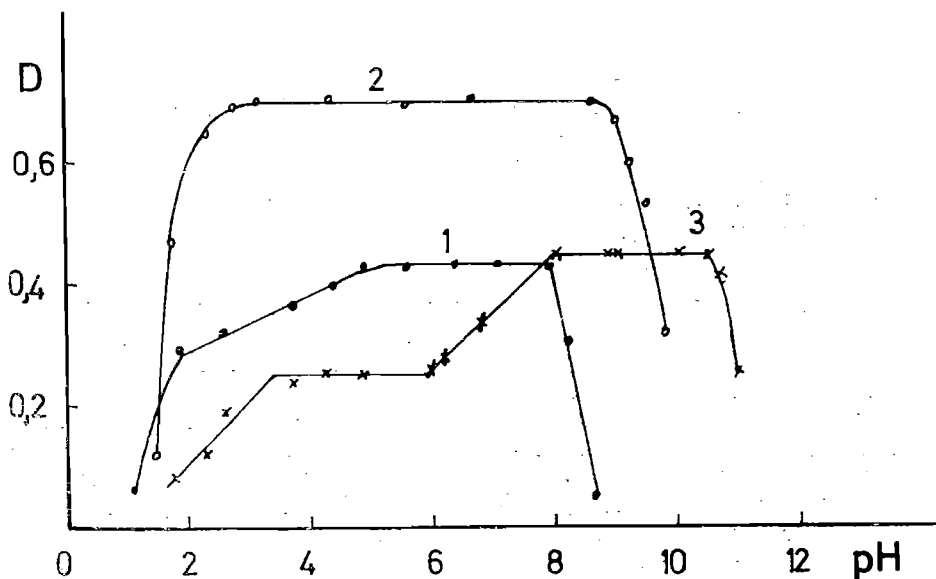


Рис. 1. Зависимость экстракции фенилдитиоацетатов от pH водной фазы: 1 — железа (III);  $C_{\text{реаг}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ , 0,7 мл;  $C_{\text{мет}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ г-ион/л}$ , 0,4 мл; 6 мл хлороформа;  $t_{\text{экстр}} = 3 \text{ мин.}$ ,  $R = 89,2\%$ ; 2 — кобальта (II);  $C_{\text{реаг}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ , 1 мл;  $C_{\text{мет}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ г-ион/л}$ , 0,5 мл; 10 мл хлороформа;  $t_{\text{экстр}} = 3 \text{ мин.}$ ;  $R = 99,9\%$ ; 3 — никеля (II);  $C_{\text{реаг}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ , 1 мл;  $C_{\text{мет}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ г-ион/л}$ , 0,5 мл; 10 мл хлороформа;  $t_{\text{экстр}} = 2 \text{ мин.}$ ;  $R = 98,7\%$ .

ются. Можно предполагать, что ион никеля в щелочной среде координирует не только анионы, но и ионы гидроксила, что и находит отражение в спектрах хлороформных экстрактов фенилдитиоацетатов никеля, полученных при различных рН водной фазы.

Максимальная экстракция фенилдитиоацетата железа (рис. 1) имеет место в диапазоне рН от 4,9 до 7,9. Методами молярных серий и молярных отношений установлено, что в этих пределах образуется и переходит в органическую фазу одно соединение  $MR_3$ , где М-ион железа (III) и R-фенилдитиоацетат-ион, что и подтверждается изучением кристаллического препарата.

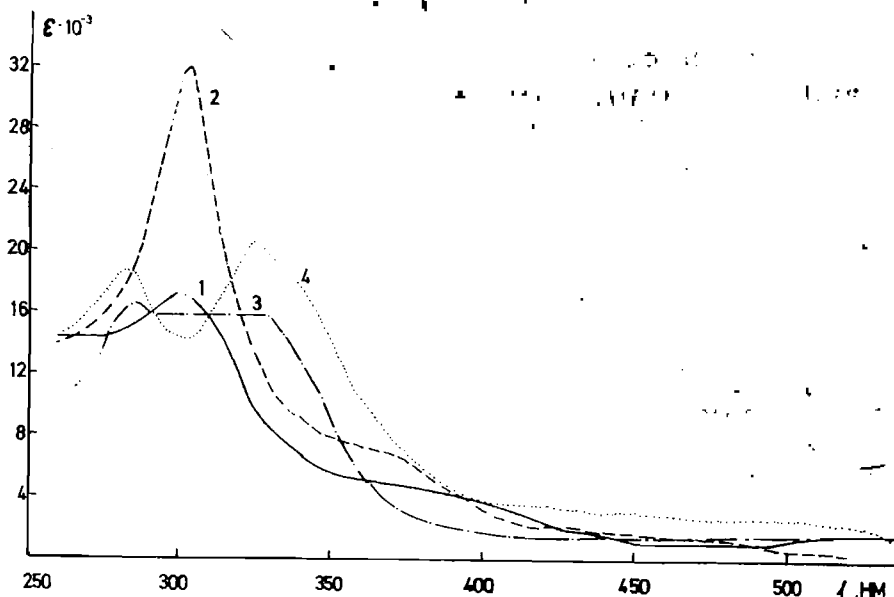


Рис. 2. Спектры поглощения фенилдитиоацетатов в хлороформе: 1 — железа (III), кристаллического препарата; 2 — кобальт (II),  $C_{\text{реак}}=1 \cdot 10^{-3}$  М, 1,5 мл;  $C_{\text{мет}}=1 \cdot 10^{-3}$  г-ион/л, 0,5 мл;  $t_{\text{экстр}}=3$  мин.; рН 4,8; 3 — никеля (II);  $C_{\text{реак}}=1 \cdot 10^{-3}$  М, 0,8 мл;  $C_{\text{мет}}=1 \cdot 10^{-3}$  г-ион/л, 0,4 мл;  $t_{\text{экстр}}=2$  мин.; рН 4,2; 4 — никеля (I),  $C_{\text{реак}}=1 \cdot 10^{-3}$  М; 0,8 мл;  $C_{\text{мет}}=1 \cdot 10^{-3}$  г-ион/л, 0,4 мл;  $t_{\text{экстр}}=2$  мин.; рН 10,1.

Нами получен в кристаллическом виде фенилдитиоацетат железа (III) фиолетового цвета по следующей методике. При рН 5,8 осаждает фенилдитиоацетат железа. После декантации и промывания осадка водой его высушивают в эксикаторе над серной кислотой в течение суток. Затем осадок растворяют в минимальном количестве хлороформа и на холоде добавляют гексан до полного осаждения. Трижды перекристаллизованный препарат имеет следующий элементарный состав:

Найдено %: С 51,20; Н 3,69; S 33,83; Fe 10,00. Fe  $(C_6H_5CH_2CSS)_3$ .

Вычислено %: С 51,62; Н 3,78; S 34,60; Fe 10,00. Спектр кристаллического фенилдитиоацетата железа, растворенного в хлороформе (рис. 2), идентичен со спектром соответствующего экстракта и имеет один четко выраженный максимум при 300 нм и другой расплывчатый максимум при 530 нм.

Фенилдитиоацетат кобальта (II) хорошо экстрагируется в пределах рН от 2,7 до 8,6 (рис. 1). При этих рН водной фазы ионы кобальта взаимодействуют с реагентом в отношениях 1:3. В спектре (рис. 2)

хлороформенного экстракта наблюдается только один максимум при 303 нм.

Рассматривая зависимость кривых экстракции фенилдитиоацетатов металлов группы железа от рН водной фазы (рис. 1) можно видеть, что при возрастании заряда металла наблюдается закономерное смещение этих кривых в область более высоких рН.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Ансит, Э. Ю. Янсон. Уч. Зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1970, 117, 35.



Г. К. Годе, Р. К. Буман

## О ДИСПЕРСНЫХ ОСАДКАХ БОРАТОВ МАГНИЯ И КАЛЬЦИЯ

Поступило 8 VII 1969

Установлено, что при образовании боратов магния и кальция в первой стадии образуются тонкодисперсные осадки. Их удельная поверхность зависит в большой мере от условий синтеза.

При взаимодействии растворов боратов щелочных металлов или аммония с хлоридами магния или кальция, выпадает белый некристаллический осадок бората. При контакте с жидкой фазой определенного химического состава, осадок может перейти в кристаллическое состояние [1].

Есть основания предполагать, что должна существовать связь между величиной удельной поверхности некристаллического бората и его склонностью переходить в кристаллическое состояние. Фильтруемость осадков также зависит в большой мере от степени их дисперсности, что имеет практическое значение для технологических процессов. Наконец, дисперсные бораты могут оказаться хорошими адсорбентами, как в сухом виде, так и в нейтральных и слабощелочных средах.

Все это побудило нас приступить к исследованию свойств некристаллических боратов.

Для различных препаратов некристаллических боратов магния и кальция удельная поверхность была вычислена по данным сорбции паров *n*-гексана при помощи уравнения БЭТ [2]. Величина сорбции определялась на вакуумной установке по величине растяжения кварцевых весов [3] с помощью катетометра КМ-6 с точностью 0,01 мм при чувствительности весов от 1,22 до 3,65 мг/мм. Та часть ампул, в которой находились чашечки с навесками боратов, термостатировалась при температуре  $25 \pm 0,04^\circ\text{C}$ . Кварцевые весы и установка в целом были проверены по препаратам бемита и байерита, для которых удельные поверхности были определены ранее [4].

**Бораты магния.** При смешивании одинаковых объемов 0,7 М растворов хлорида магния и тетрабората калия был получен осадок, по своему составу близкий к индериту  $2\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ , но с несколько повышенным содержанием воды. Осадок оставался в маточном растворе 5, 12 и 33 дня. После этого осадки были отфильтрованы и высушены. Величина адсорбции паров гексана на этих препаратах оказалось очень малой величиной, порядка 0,1 мг/г, чему соответствует удельная поверхность порядка 0,3—0,4 м<sup>2</sup>/г. Столь малая величина адсорбции гексана свидетельствует о том, что процесс кристаллизации бората магния и укрупнения его кристаллов за 5 дней соприкосновения с маточным раствором уже заканчивается,

Осадки, которые образуются при воздействии раствора дибората натрия или калия с раствором хлорида магния, были отфильтрованы сразу после их образования. По составу эти осадки были близки к иннииту,  $MgO \cdot B_2O_3 \cdot 3H_2O$ , но с повышенным содержанием воды. В зависимости от условий опыта (концентрации и соотношения исходных веществ) были найдены удельные поверхности от 25 до 80  $m^2/g$ . При длительном контакте с маточным раствором, начинается кристаллизация, что сопровождается резким уменьшением удельной поверхности.

**Бораты кальция.** При взаимодействии раствора буры и хлорида кальция образуется осадок, состав которого выражается формулой  $2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 8H_2O$ , но в зависимости от способа приготовления, осадок может также содержать меньше или больше бора и воды. В растворах боратов калия, натрия или аммония определенного состава осадки переходят в кристаллическое состояние. Для каждого кристаллического бората кальция существуют пределы отношения  $B_2O_3 : Me_2O$ , минимальные и максимальные концентрации  $B_2O_3$  и  $Me_2O$ , которые обеспечивают кристаллизацию. Если состав раствора не соответствует этим требованиям, но осадки остаются некристаллическими [1, 5, 6].

Осадки вышеуказанного состава были погружены в растворы, содержащие около 2,5%  $B_2O_3$  и различные концентрации  $K_2O$ . По адсорбции гексана некристаллические осадки имели поверхность 7  $m^2/g$ . В кислом растворе (отношение  $B_2O_3 : K_2O = 4,7$ , содержание  $K_2O = 0,8\%$ ) в течение 10 суток поверхность уменьшалась до 6  $m^2/g$ . Осадки оставались некристаллическими, были видны лишь отдельные кристаллы иньонита,  $2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 13H_2O$  [7]. При отношении  $B_2O_3 : K_2O = 0,6$  осадки быстро превратились в кристаллический диборат кальция,  $CaO \cdot B_2O_3 \cdot 6H_2O$ . В сильно щелочном растворе ( $B_2O_3 : K_2O = 0,23$ , содержание  $K_2O = 13,6\%$ ) осадки превратились в гидроокись кальция. Адсорбция паров гексана в этом случае не наблюдалась.

К раствору борной кислоты с содержанием 0,7%  $B_2O_3$  была прибавлена гидроокись натрия до отношения  $B_2O_3 : Na_2O$ , равных 1, 1,5, 2 и 3. Хлорид кальция был прибавлен из расчета 1 атом кальция на 1 атом бора. Сразу после сливания растворов осадки были отфильтрованы. Наименьшая поверхность — 7  $m^2/g$  была обнаружена при отношении  $B_2O_3 : Na_2O = 1$ . Здесь одновременно с образованием осадков начинается их кристаллизация, выкристаллизовывается диборат кальция, что вызывает уменьшение удельной поверхности. В остальных опытах быстрая кристаллизация осадков не происходит, и их поверхность больше — от 10 до 16  $m^2/g$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. К. Гode. В кн. Высокотемпературные неорганические соединения. Изд. Научкозадумка, Киев 1955, 339. 2. Р. Н. Ешмет, С. I. Вгивауег, Е. Теллер. J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 309. 3. П. П. Беринг, М. М. Дубинин, Е. Г. Жуковская, А. И. Сахаров, В. В. Серпинский ЖФХ 1957, 31, № 3, 712. 4. Р. К. Буман. А. Р. Вейс, М. А. Олте. Изв. АН Латв. ССР, сер. хим. 1967, № 3, 309. 5. Р. К. Буман, Г. К. Гode. Латв. Гос. Унив. Уч. зап. 1964, 57, 23. 6. Г. К. Гode, П. Я. Кука. Изв. АН Латв. ССР, сер. хим. 1965 № 6, 656. 7. Г. К. Гode Латв. Гос. Унив. Уч. зап. 1964, 57, 17.

#### UBER DISPERSE MAGNESIUM- UND CALCIUMBORATE

H. Gode, R. Buman

#### ZUSAMMENFASSUNG

Mittels der Adsorptionsmethode von BET wurden die spezifischen Oberflächen von dispersen Boraten bestimmt.

Г. К. Гode, А. Я. Веверис

## ВОЗДЕЙСТВИЕ ИЗОПРОПАНОЛА НА ОКТОБОРАТ КАЛИЯ И КАЛЬЦИЯ

Поступило 8 VII 1969

Изучено воздействие изопропанола на октоборат калия и кальция,  $K_2O \cdot CaO \cdot 4V_2O_3 \cdot 12H_2O$  [1] и продуктов его обезвоживания. Прокаливанием до постоянного веса при  $104^\circ$  получен тригидрат, а при  $370^\circ$  — безводное соединение.

В приборе Сокслета экстрагируется только  $V_2O_3$  из двенадцативодного гидрата. После воздействия в течение 17 часов в твердой фазе падало содержание  $V_2O_3$  от 4 до 3,23 молекулы.

В изотермической камере [2] при  $25^\circ$  была исследована растворимость препаратов октобората в изопропаноле. Через 14 суток равновесие не было достигнуто, но в жидкой фазе было обнаружено: 0,09%  $V_2O_3$  (додекагидрат) и 0,03%  $V_2O_3$  (тригидрат и безводный борат). Основания в жидкой фазе не были обнаружены.

Дистилляция с изопропанолом. К навескам октобората был прибавлен изопропанол, который отогнали. Наряду со спиртом перегонялся также сложный эфир. При одинаковых условиях опытов в дистиллятах были обнаружены различные содержания  $V_2O_3$ : додекагидрата — 0,0047%, тригидрата — 0,0027%, безводного — 0,0024%.

Более гидратированные бораты отдают в жидкую фазу больше  $V_2O_3$ , чем менее гидратированные. Это явление можно объяснить укрупнением боратого аниона в процессе его обезвоживания [3].

Нами установлено, что додекагидрат имеет идентичный инфракрасный спектр с бурой [4]. Из этого можно заключить, что он является островным боратом с строением  $K_2Ca[V_4O_5(OH)_4]_2 \cdot 8H_2O$ . Обезвоженные бораты имеют совсем другие спектры. Тригидрат может являться цепочным боратом и иметь строение кернита  $K_2Ca[V_4O_6(OH)_2]_2 \cdot H_2O$ . Полностью обезвоженный борат имеет очевидно каркасное строение  $K_2Ca[V_4O_7]$ .

При воздействии изопропанола на двенадцативодный октоборат разрушаются шестичленные кольца аниона. У обезвоженных боратов происходит кроме того разрыв кислородных мостиков между кольцами. Этот процесс связан с затратами энергии, вследствие чего  $V_2O_3$  выщелачивается труднее из обезвоженных препаратов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. К. Гode. Изв. АН Латв. ССР. 1952 № 1, 89.
2. Г. К. Гode. Трехкомпонентные системы с борной кислотой. Изд. Зинатне. Рига. 1969.
3. Г. Б. Бокий, В. Б. Кравченко. ЖСХ 1966, 7, № 6, 920.
4. Е. В. Власова, М. Г. Валяшко. ЖНХ 1966, 11, № 7, 1539.

**DIE EINWIRKUNG VON ISOPROPANOL AUF DAS KALIUM-CALCIUM-OKTOBORAT****H. Gode, A. Vēveris****ZUSAMMENFASSUNG**

Bei der Einwirkung von Isopropanol auf das Kalium-calcium-oktoborat geht nur  $B_2O_3$  in Lösung. Bei gleichen Versuchsbedingungen gibt  $K_2O \cdot CaO \cdot 4B_2O_3 \cdot 12H_2O$  leichter  $B_2O_3$  ab, als seine Entwässerungsprodukte. Diese Erscheinung kann durch die Bildung von Ketten und Gerüsten bei der Entwässerung des Dodekahydrates erklärt werden, das ein Inselborat ist.

УДК 546.41.273 + 631.82.661.65

Г. К. Годе, В. А. Дринкс

## РАСТВОРЕНИЕ ДИБОРАТА КАЛЬЦИЯ В ВОДЕ

Поступило 8 VII 1969

Химическая промышленность выпускает диборат кальция в виде дигидрата,  $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [1]. Технический продукт содержит около 43,3%  $\text{B}_2\text{O}_3$  или 13,5% В. Это соединение представляет значительный интерес для сельского хозяйства.

В отличие от легкорастворимых соединений борная кислота и бура, диборат кальция растворяется только медленно, в жидкой фазе содержание бора меньше, чем при воздействии воды на легкорастворимые соединения бора. Медленная растворимость дибората кальция обеспечивает поэтому продолжительное нахождение бора в почве.

Для определения скорости отдачи бора в жидкую фазу к 300 г обработанного соляной кислотой, промытого водой, высушенного и просеянного песка, была прибавлена борная кислота или диборат кальция. Соединения бора были взяты в таких количествах, чтобы они содержали по 1 г бора. После тщательного перемешивания смеси были помещены в цилиндрические делительные воронки с притертой пробкой (емк. 250 мл). На дне воронки находился тонкий слой ваты. В каждую воронку было налито 80 мл воды. Через 24 часа в каждую воронку было налито еще 80 мл воды, и сразу после этого из воронок было выпущено 80 мл фильтрата. Эта операция продолжалась в течение 36 суток ежедневно. Опыты проводились при температуре  $20 \pm 2^\circ \text{C}$ . В фильтрате содержание бора было определено титрованием щелочью. Скорость перехода бора в жидкую фазу изображена на рисунке.

Из рисунка видно, что из борной кислоты весь бор переходит в жидкую фазу в течение двух-трех суток. При воздействии воды на технический диборат кальция этот процесс требует не менее, чем 36 суток.

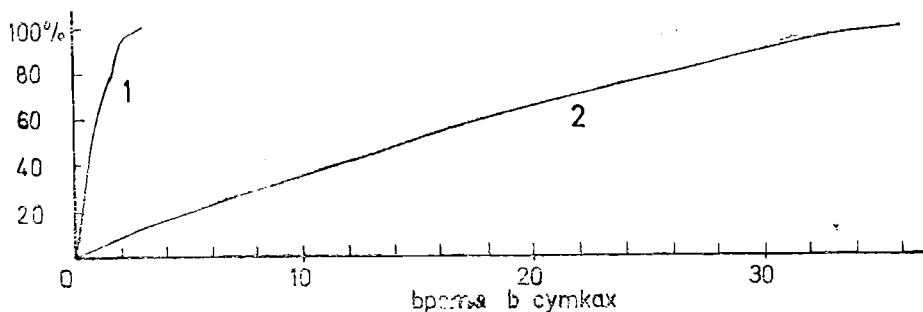


Рис. 1. Скорость перехода бора в жидкую фазу: 1 — борная кислота; 2 — технический диборат кальция.

В условиях опытов было установлено, что при воздействии воды на борную кислоту, через 24 часа водяная вытяжка содержала 7600 мг в литре, через 2 суток концентрация бора падала до 3400 мг/л, а в последующих вытяжках были обнаружены только следы бора. При растворении дибората кальция в одинаковых условиях начальная концентрация бора была 650 мг/л и равномерно падала во время исследования.

Таким образом экспериментально доказано ранее высказанное мнение о целесообразности применения боратов кальция в сельском хозяйстве [2].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Плышевский, Н. В. Гаркунова, И. А. Леонтьева, Т. Н. Житкова. ЖНХ 1966, 11, № 8, 1822. 2. Г. К. Года, Р. К. Буман, П. Я. Кука. Латв. Гос. Унив. им. П. Стучки Уч. зап. 1967, 88, 51.

#### DIE LÖSLICHKEIT DES CALCIUMDIBORATES IM WASSER

H. Gode, V. Drinks

#### ZUSAMMENFASSUNG

$\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  löst sich nur langsam im Wasser und daher als borhaltiges Düngemittel besser geeignet als die leichtlöslichen Verbindungen Borsäure und Borax.

УДК 546.46'273+549.732.2

Г. К. Года, П. Я. Кука

## К ВОПРОСУ ОБ ОБРАЗОВАНИИ КАЛИБОРИТА

Поступило 8 VII 1969

Описан способ синтеза калиборита при 75° в солевых растворах.

Калиборит относится к боратам морского происхождения. В природе он встречается в парагенезе с солями калия и натрия.

Синтетический калиборит получил Вант-Гофф и предлагал несколько способов его синтеза. Характерно, что все синтезы протекают при высокой температуре (100°) и затрачивают много времени [1]. А. В. Николаев повторил синтезы калиборита по рецептуре Вант-Гоффа [2].

Нами подробно исследовано образование боратов магния в системе  $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{MgCl}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$  при 25°, но калиборит не был обнаружен [3]. Поэтому были сделаны попытки синтезировать калиборит при 75°.

Опыты проводились в воздушном термостате при  $75 \pm 1^\circ$  в колбах, снабженных внутренними мешалками и воздушными холодильниками.

К растворам хлоридов магния, калия и натрия различных концентраций при нагревании прибавлялась борная кислота в количестве 9% и различные количества концентрированного раствора гидроксида калия, чтобы величина отношения  $\text{B}_2\text{O}_3 : \text{K}_2\text{O}$  в растворах менялась от 5 до 1.

При 25° в растворе, содержащем 10%  $\text{KCl}$  и 15%  $\text{MgCl}_2$  при отношениях  $\text{B}_2\text{O}_3 : \text{K}_2\text{O} = 5$  и 4, образуется декаборат калия, а при отношении  $\text{B}_2\text{O}_3 : \text{K}_2\text{O} = 3$  существуют декаборат калия и индерит.

При 75° при отношениях  $\text{B}_2\text{O}_3 : \text{K}_2\text{O}$  от 3 до 5 образуется калиборит. Далее было исследовано образование калиборита в растворах, содержащих хлорид натрия при постоянном молярном отношении  $\text{MgCl}_2 : \text{KCl}$  в исходных растворах при различных  $\text{B}_2\text{O}_3 : \text{K}_2\text{O}$ .

Если  $\text{B}_2\text{O}_3 : \text{K}_2\text{O} = 3$  до 5, то калиборит обнаружен при следующих исходных солевых составах, указанных в таблице 1.

Калиборит образуется через 7—20 суток в виде отдельных кристаллов. После образования калиборита возрастает отношение  $\text{B}_2\text{O}_3 : \text{K}_2\text{O}$  жидкой фазы (до 19) и в растворе остается от 1,2 до 3,0%  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

До сих пор считали, что состав калиборита соответствует формуле  $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{MgO} \cdot 11\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  [4]. По новым данным калиборит является цепочным боратом с строением  $\text{HKMg}_2[\text{B}_6\text{O}_8(\text{OH})_5]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [5, 6], чему отвечает формула  $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{MgO} \cdot 12\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ .

Таблица 1

Весовой состав солевых растворов, в которых обнаружен калиборит при 75°

$\text{MgCl}_2$ %	$\text{KCl}$ %	$\text{NaCl}$ %
15,0	10,0	—
13,1	7,9	3,9
11,2	7,1	9,0
6,9	5,0	15,2

Таблица 2

## Химический состав калиборита

№ препарата	$\frac{B_2O_3}{RO}$	$K_2O$ %	$MgO$ %	$B_2O_3$ %	$H_2O$ %
1	2,34	6,65	11,40	57,85	[24,10]
2	2,37	6,74	11,28	57,70	[24,28]
3	2,35	6,60	11,30	57,00	[25,10]
$K_2O \cdot 4MgO \cdot 11B_2O_3 \cdot 18H_2O$ (теорет. состав)	2,20	7,00	11,98	56,92	24,10
$K_2O \cdot 4MgO \cdot 12B_2O_3 \cdot 19H_2O$ (теорет. состав)	2,40	6,57	11,25	58,30	23,88

Теоретический состав калиборита и данные химического анализа синтетических препаратов указаны в табл. 2.

По данным химического анализа синтезированных препаратов калиборита можно заключить, что его состав более соответствует новой формуле.

Рентгенографические и кристаллооптические данные синтезированного калиборита совпадают с литературными [7].

Для синтеза калиборита при 75° предлагаем следующий способ. При нагревании в 150 г воды растворяют 45 г борной кислоты, 13,6 г гидроксида калия и 50 г хлорида калия. Прибавляют раствор из 160 г кристаллического хлорида магния в 80 мл воды. Оба раствора сливают. Примерно через неделю образуется калиборит.

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. H. Vant Hoff. Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen. Leipzig, 1912, 207—210.
2. А. В. Николаев. Физико-химическое изучение природных боратов. М.—Л. 1947, 29—32.
3. П. Я. Кука, Г. К. Года. Изв. АН Латв. ССР, сер. хим. 1969 № 3, 378.
4. А. Г. Бетехтин. Минералогия. Гос. изд. геол. лит. М. 1950, 662.
5. Г. Б. Бокий, В. Б. Кравченко. ЖСХ, 1966, 7, № 6, 929.
6. И. В. Островская. Состношение строения борнокислородных анионов и состава минералов бора. Автореферат канд. дисс. М. 1969.
7. M. E. Grose, W. T. Schaller. American Mineralogist 1965, 50, 1079.

## ÜBER DIE BILDUNG DES KALIBORITS

H. Gode, P. Kūka

## ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die Bildung des Kaliborits bei 75° in Gegenwart von Lösungen von NaCl, KCl und MgCl<sub>2</sub> untersucht und eine Methode zu seiner Synthese vorgeschlagen.

Der synthetische Kaliborit hat die gleichen Brechungskoeffizienten und dasselbe Debyeogramm wie der natürliche. Die chemische Zusammensetzung der erhaltenen Kristalle entspricht besser der neuen Formel  $K_2O \cdot 4MgO \cdot 12B_2O_3 \cdot 19H_2O$ , als der bisher gebräuchlichen Formel  $K_2O \cdot 4MgO \cdot 11B_2O_3 \cdot 18H_2O$ .



УДК 546.46'273+549.732

П. Я. Кука, Г. К. Года

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ БОРАТОВ В СИСТЕМЕ $\text{NaCl—KCl—MgCl}_2\text{—B}_2\text{O}_3\text{—K}_2\text{O—H}_2\text{O}$ ПРИ 25°

Поступило 8 VII 1969

Изучено, как идет процесс синтеза боратов магния и калия действуют хлориды натрия, калия и магния. Определены величины рН жидкой фазы, исследовано значение величины отношения  $\text{B}_2\text{O}_3 : \text{K}_2\text{O}$  в исходных солевых растворах при образовании боратов.

В литературе описано большое число боратов магния [1, 2, 3, 4, 5]. Часть из них встречается в природе, другие известны только как синтетические продукты. Некоторые из природных боратов магния являются сырьем для производства борной кислоты и ее солей [6]. Бораты магния существуют в большом многообразии, кроме чистых боратов магния, немало имеется таких, которые содержат посторонние катионы и анионы. Для боратов магния характерно большое число молекул кристаллизационной воды. Нередко встречаются бораты магния иначе одинакового состава, но с различным содержанием воды.

Одновременно с изучением природных боратов магния были проделаны работы по изучению их синтеза. Теперь известны методы синтеза для почти всех природных боратов магния. Много в этом отношении проделано Вант Гоффом [7]. При изучении солевых отложений ему пришлось также исследовать процесс образования боратов. Для его синтезов характерно присутствие различных солей в большом количестве. А. В. Николаевым и А. Г. Курнаковой исследована система  $\text{MgO—B}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$  при 25°. Ими было установлено, что в данной системе равновесие достигается только через длительное время, вследствие чего ранее выполненные исследования являются ошибочными. В указанной системе образуются три бората магния: гексаборат  $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$ , тетраборат  $\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и, как самый основной, индерит  $2\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  [8, 9]. Позже были определены пределы рН, при которых эти три бората магния образуются [10].

Из большого числа известных боратов магния самыми интересными являются те, которые также встречаются в природе, и их синтезу посвящено много работ.

Гексаборат магния синтезирован неоднократно из растворов, содержащих борную кислоту в избытке [1]. По своему строению борат относится к островным боратам с одним кольцом из трех атомов бора:  $\text{Mg}[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_2]_2 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$  [11]. Недавно этот борат найден также в природе и назван маколистеритом [12]. Кроме того известен пятиводный гексаборат магния, который был найден в каменной соли [13]. Позже была доказана идентичность аксанта [14] с ранее при 100° синтезированным пентагидратом [15]. По работе [14] это соединение состоит также

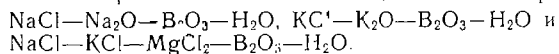
из островов и имеет формулу  $Mg[B_3O_3(OH)_4]_2 \cdot H_2O$ , но по другим данным [16] этот борат имеет цепочное строение  $Mg[B_3O_4(OH)_2]_2 \cdot 3H_2O$ .

Индерит был синтезирован по обменной реакции из буры и сульфата магния [17]. В анионе два атома бора имеют координацию 4 и строение следующее  $Mg[B_3O_3(OH)_5] \cdot 5H_2O$  [11]. При осаждении бора из разбавленных растворов получен другой гидрат  $2MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 17H_2O$  [18]. В природе в виде минерала курнаковита обнаружено соединение состава  $2MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 13H_2O$  [19].

Пинноит по данным [20] образуется в системе  $MgO-B_2O_3-H_2O$  при температуре  $83^\circ$ , а при  $25^\circ$  это соединение не было обнаружено. Пинноит образуется также в результате обменной реакции из буры и хлорида магния при повышенной температуре после затравки. По своему строению анион пинноита состоит из двух  $B(OH)_4$  тетраэдров, которые между собой связаны атомом кислорода  $Mg[B_2O(OH)_6]$  [11]. Кроме того в литературе указывается на существование соединений, близких к пинноиту, но имеющих повышенное содержание воды —  $MgO \cdot B_2O_3 \cdot 4H_2O$  или  $MgO \cdot B_2O_3 \cdot 8H_2O$  [7].

Таким образом, проведена большая работа по синтезу различных боратов магния, изучены их структуры и свойства. Однако до сих пор не были проведены систематические исследования по влиянию солей на процесс образования различных боратов магния. В присутствии солей изменяются области существования отдельных боратов, как относительно отношения  $B_2O_3 : Me_2O$ , так и по величинам pH. Систематические исследования в солевых растворах имеют большую важность для понимания процессов образования боратов магния в природных условиях.

В данной работе изучено, как при  $25^\circ$  на процесс синтеза боратов магния действуют хлориды натрия, калия и магния. В системе  $NaCl-KCl-MgCl_2-B_2O_3-K_2O-H_2O$  были определены твердые фазы, которые образуются при определенной концентрации  $H_3BO_3$  и при различных концентрациях гидроксида калия. Для решения некоторых отдельных вопросов были также исследованы более простые системы:



### Метод работы

Исследовательские работы выполняли в изотермической камере при  $25 \pm 0,2^\circ$ , в колбах, снабженных внутренними мешалками, имеющими скорость  $800 \text{ об./мин}$  [21]. Продолжительность опытов до 560 суток. Для приготовления исходных растворов применяли перекристаллизованные хлориды натрия и магния, борную кислоту и концентрированный раствор гидроксида калия [21].

В системах, в которых не образуются бораты магния, равновесное состояние жидких фаз устанавливали рефрактометрическим и химическим способами, а в системах с образованием боратов магния, ввиду сложного состава раствора, только химическим способом. Наличие соответствующих твердых фаз определяли микроскопическим наблюдением.

В большинстве опытов при осаждении боратов затравками не воспользовались. Только в тех случаях, когда в течение длительного времени не появлялись бораты в твердой фазе или когда в некоторых экспериментах нужно было ускорить превращение одного бората в другой, были введены затравки ожидаемого бората.

Для анализа жидких фаз навески отбирали в изотермической камере. Ион калия определен в виде тетрафенилбората калия, ион магния — комплексометрически, а ион хлора — по методу Мора. Количество  $K_2O$  и  $B_2O_3$  в жидкой фазе определили титрованием гидроокисью натрия

и соляной кислотой. Величины рН жидкой фазы определены в изотермической камере при помощи рН-метра ЛПУ-01 со стеклянными электродами. Состав твердой фазы определяли, как и состав жидкой фазы.

Декаборат калия, гексаборат магния и индерит осаждаются в виде отдельных кристаллов, которые легко поддаются фильтрованию, и удаление остатков солевого раствора промыванием водой не составляет трудностей. Об отсутствии маточного раствора в твердой фазе, свидетельствует отсутствие йодата калия в твердой фазе, так как в начале опытов к исходным растворам был прибавлен  $KIO_3$  в количестве 0,5%. Промыванием водой не старались полностью удалить хлориды калия или натрия, по отношению к которым растворы были насыщены, потому что длительное прощелачивание может вызвать изменения химического состава твердой боратовой фазы. Определяя ион хлора, высчитали количество этих солей в твердой фазе и, исходя из волюметрических данных титрования твердой фазы соляной кислотой и гидроокисью натрия, определяли состав бората.

Осадки дибората магния объемистые, трудно поддаются фильтрованию и промыванию водой. В связи с этим они в большинстве случаев содержали значительные количества маточного раствора, были гигроскопичны, и определение состава бората было затруднено. Остаток солевого раствора в твердой фазе определяли исходя из обнаруженного количества йодата калия в ней.

Показатели преломления твердых фаз были определены без удаления остатка солевого раствора. Для получения термограмм и дебаграмм были выбраны такие твердые фазы, которые содержали хлориды калия или натрия в малом количестве. Потом эти вещества промывались водой для удаления хлоридов. Обработанные таким образом вещества проверялись еще раз кристаллооптическим способом и только после того были сняты термограммы и дебаграммы. Кроме того в отдельных опытах дебаграммы боратов были сняты без промывания твердых фаз, в присутствии хлоридов калия или натрия.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### СИСТЕМЫ $KCl-K_2O-V_2O_5-H_2O$ И $NaCl-Na_2O-V_2O_5-H_2O$

Эти системы исследованы, чтобы выяснить, как изменяются пределы  $V_2O_5 : Me_2O$ , при которых образуются бораты калия и натрия, растворимость боратов и величины рН жидких фаз в присутствии солей [22, 23]. В присутствии хлорида калия сокращается ветвь кристаллизации борной кислоты, уменьшается растворимость боратов калия, понижаются значения рН жидкой фазы, расширяется предел отношения  $V_2O_5 : K_2O$ , при котором выкристаллизовывается декаборат калия.

В насыщенном растворе хлорида натрия сильно уменьшается растворимость боратов натрия. Диборат натрия образуется, если  $pH > 10,65$ , а в системе без хлоридов натрия этот борат выделяется при более высоких значениях рН, начиная с  $pH = 13,06$  [10].

### СИСТЕМА $NaCl-KCl-MgCl_2-V_2O_5-H_2O$

В этой системе исследована растворимость борной кислоты при  $25^\circ$  в присутствии хлоридов натрия, калия и магния и определены рН равновесных жидких фаз. Хлорид натрия немного, а хлорид магния значительно понижает растворимость борной кислоты. В свою очередь борная кислота уменьшает также растворимость этих солей, только хлорид калия и борная кислота практически не влияют на совместную растворимость. Хлориды натрия, калия и магния различно понижают величину рН раствора. Самые низкие величины рН наблюдаются при больших концентрациях хлорида магния. В растворах, насыщенных борной кислотой и солями, величины рН колеблются в пределах от 1,1 до 3,25, и в таких растворах бораты не образуются.

### СИСТЕМА $NaCl-KCl-MgCl_2-V_2O_5-K_2O-H_2O$

В связи с прибавлением гидроокиси калия повышается величина рН и в отличие от предыдущих систем образуются бораты в твердом виде. Исходные солевые растворы были приготовлены, исходя из треугольника состава:  $2NaCl-2KCl-MgCl_2$  [24].

Из рис. 1 видно, что главную часть треугольника занимают поля кристаллизации хлоридов калия и натрия, а близко к вершине  $MgCl_2$  помещаются небольшие поля карналлита и бишофита.

Исследования образования боратов калия и магния проводились в 20 различных солевых растворах, насыщенных относительно к хлориду натрия или калия или к обоим солям, кроме раствора W, который был приготовлен только из хлорида магния и не был доведен до насыщения этой солью. Каждый исходный раствор обозначен определенной буквой, и состав его изображен на рис. 1. В большинстве своем растворы были подобраны так, чтобы величины отношений  $MgCl_2 : 2NaCl$ ,  $MgCl_2 : 2KCl$  или  $NaCl : KCl$ , выраженные в мольных процентах, были постоянны. Исходя из мольных процентов, были вычислены необходимые количества солей и воды для растворения этих солей. При расчетах учитывали также количество воды, необходимое для растворения борной кислоты и количество воды, входящее в раствор гидроокиси калия. К исходным растворам была прибавлена борная кислота в количестве 1,7%  $B_2O_3$  и концентрированный раствор гидроокиси калия в таких количествах, чтобы отношение  $B_2O_3 : K_2O$  менялось от 6 до 1. Каждый такой раствор в наших опытах составляет одну серию.

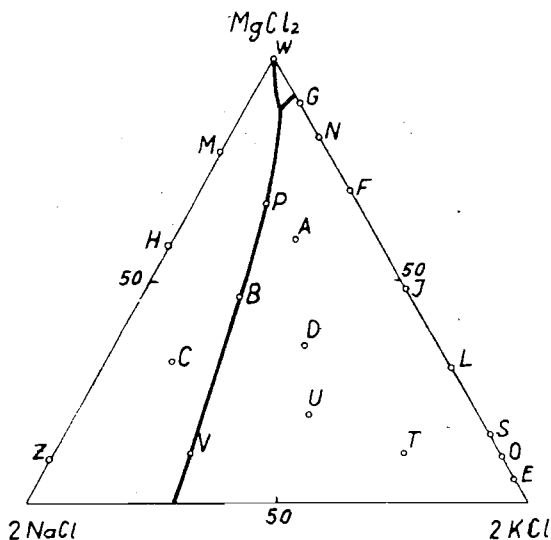


Рис. 1. Составы системы  $NaCl-KCl-MgCl_2-H_2O$ , к которым прибавляют борную кислоту и гидроокись калия для образования боратов калия и магния.

В процессе образования боратов жидкие и твердые фазы анализировали периодически. В таблице 1 указан состав жидкой и твердой боратовой фазы после окончания опыта или состав характерных промежуточных стадий, чтобы показать, как со временем осуществляется переход от одного бората к другому. Таблица 1 составлена таким образом, чтобы показать переход от декабората калия к диборату магния с уменьшением величины отношений  $B_2O_3 : K_2O$  в исходных растворах. Кроме того в пределах определенной величины  $B_2O_3 : K_2O$  опыты составлены в порядке возрастания величины рН. В тех случаях, когда в таблице указаны промежуточные стадии, у числа суток опыта поставлена звездочка. Также обозначены номера серий, в которых введены заправки. Твердые фазы хлоридов натрия и калия в таблице 1 не указаны, но присутствие этих солей вытекает из рис. 1.

Таблица 1

Составы жидких и твердых фаз после осаждения боратов калия и магния

Условное обозначение твердых фаз: Д — декаборат калия, Г — гексаборат магния, Ди — диборат магния, И — индерит, А — аморфное вещество

Серия	Состав жидкой фазы. %								Твердая боратовая фаза	
	$B_2O_3$ $K_2O$ исх.	Время (сут.)	$MgCl_2$	$KCl$	$NaCl$	$K_2D$	$B_2O_3$	$B_2O_3$ $K_2O$		pH
G	6,00	80	24,0	3,9	—	0,22	1,06	6,51	4,34	Д
D	6,00	80	7,4	12,8	6,6	0,25	1,20	6,50	6,00	Д
I	6,00	80	8,9	15,4	—	0,23	1,10	6,55	6,08	Д
V	6,00	60	2,6	10,1	17,3	0,32	1,45	6,08	6,10	Д
U	6,00	60	3,9	14,9	8,0	0,26	1,20	6,23	6,35	Д
T	6,00	60	2,0	19,8	4,3	0,23	1,12	6,42	6,75	Д
G	5,00	5*	24,0	3,9	—	0,37	1,35	5,00	4,50	Д
N	5,00	330	20,1	6,0	—	0,31	1,16	5,00	4,95	Д
P	5,00	210*	15,4	5,7	6,6	0,39	1,45	5,00	5,10	Д
F	5,00	270	15,0	10,2	—	0,31	1,16	5,00	5,90	Д

Продолжение таблицы 1

Серия	Состав жидкой фазы. %									Твердая боратовая фаза
	$\frac{B_2O_3}{K_2O}$ исх	время (сут)	MgCl <sub>2</sub>	KCl	NaCl	FeO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\frac{B_2O_3}{K_2O}$	pH	
B	5,00	45*	11,2	8,1	9,1	0,43	1,59	5,00	6,10	Д
A	5,00	300	13,1	8,3	4,4	0,36	1,32	5,00	6,25	Д
I	5,00	120*	8,9	15,4	—	0,32	1,21	5,03	6,40	Д
F	4,00	270	15,0	10,2	—	0,44	1,26	3,87	6,32	Д
P	5,00	310	15,3	5,8	6,6	0,39	1,47	5,12	5,08	Д + Г
A*	5,00	50	12,5	8,8	4,4	0,25	1,18	6,32	5,60	Д + Г
B	5,00	400	10,9	8,4	9,2	0,38	1,47	5,28	5,83	Д + Г
L	5,00	45*	5,2	19,2	—	0,34	1,38	5,43	6,38	Д + Г
D	5,00	20*	7,4	12,8	6,6	0,37	1,38	5,05	6,68	Д + Г
E	5,00	40*	0,8	24,7	—	0,35	1,36	5,17	7,38	Д + Г
N	4,00	85*	20,1	6,0	—	0,50	1,41	3,83	5,18	Д + Г
F	3,00	160	14,9	10,3	—	0,28	0,66	3,16	6,60	Д + И
W	5,00	200	23,6	0,6	—	0,11	0,93	11,40	3,90	Г
M	5,00	305	18,5	0,4	6,2	0,20	1,10	7,43	4,60	Г
G	5,00	220	22,7	4,8	—	0,13	0,97	10,07	4,30	Г
P*	5,00	50	14,8	6,1	6,8	0,29	1,28	5,98	5,05	Г
H	5,00	360	12,8	0,3	11,3	0,29	1,28	5,98	5,15	Г
B*	5,00	50	10,8	8,6	9,3	0,22	1,18	7,24	5,35	Г
C	5,00	375	6,8	4,8	15,3	0,25	1,21	6,52	5,85	Г
I	5,00	270	8,8	15,5	—	0,23	1,11	6,36	5,90	Г
V	5,00	220	2,5	10,1	17,0	0,15	0,96	8,68	6,00	Г
D	5,00	380	7,3	12,9	6,6	0,14	0,92	8,00	6,07	Г
U	5,00	140	3,8	15,1	8,0	0,12	0,91	9,85	6,08	Г
T	5,00	130	1,9	20,0	4,3	0,15	0,97	8,76	6,10	Г
L	5,00	150	5,1	19,4	—	0,10	1,10	14,88	6,30	Г
O	5,00	220	1,5	23,7	—	0,13	1,00	10,39	6,74	Г
E	5,00	150	0,7	24,8	—	0,12	0,88	9,46	6,60	Г
W	4,00	220	23,5	0,7	—	0,15	0,76	6,70	4,35	Г
M	4,00	305	18,5	0,6	6,3	0,19	0,86	6,12	4,95	Г
N	4,00	320	20,0	6,2	—	0,25	0,93	5,03	5,00	Г
P	4,00	310	15,3	5,8	6,6	0,47	1,45	4,14	5,27	Г
G	4,00	220	23,1	4,6	—	0,15	0,76	6,70	5,30	Г
H	4,00	350	12,8	0,3	11,3	0,36	1,20	4,51	5,60	Г
B	4,00	140	10,9	8,6	9,3	0,17	0,94	7,38	5,85	Г
A	4,00	200	12,7	8,7	4,4	0,16	0,82	6,86	6,05	Г
C	4,00	375	6,6	5,0	15,3	0,25	0,97	5,24	6,20	Г
D	4,00	100	7,2	13,0	6,6	0,15	0,79	7,14	6,35	Г
I	4,00	120	8,7	15,6	—	0,14	0,72	7,00	6,40	Г
V	4,00	200	2,4	10,4	17,1	0,16	0,73	6,17	6,47	Г
U	4,00	140	3,8	15,2	8,0	0,15	0,71	6,44	6,57	Г
L	4,00	150	5,2	19,3	—	0,13	0,73	7,60	6,65	Г
T	4,00	120	1,8	20,1	4,3	0,13	0,72	7,50	6,90	Г
O	4,00	180	1,4	23,9	—	0,13	0,75	7,80	7,18	Г
E	4,00	180	0,6	24,9	—	0,15	0,79	7,14	7,37	Г
W	3,00	200	23,4	0,8	—	0,28	0,63	3,02	5,25	Г
N	3,00	330	20,0	6,2	—	0,37	0,82	2,99	5,60	Г
M	3,00	305	18,3	0,7	6,5	0,36	0,79	2,99	5,65	Г
P	3,00	310	15,0	5,8	6,7	0,73	1,62	3,00	5,80	Г
G	3,00	220	22,8	4,8	—	0,38	3,88	2,99	6,00	Г
H	3,00	360	12,6	0,3	11,4	0,54	1,20	3,03	6,00	Г
T	3,00	270	1,8	20,1	4,3	0,28	0,63	3,02	7,80	Г
O	3,00	290	1,4	23,9	—	0,28	0,61	3,00	8,10	Г
E	3,00	455	0,5	25,0	—	0,29	0,65	3,00	8,25	Г
B	3,00	140	10,8	8,7	9,4	0,34	0,80	3,22	6,40	Г + И
C	3,00	375	6,5	5,2	15,3	0,30	0,94	4,28	6,45	Г + И
A	3,00	200	12,5	9,1	4,4	0,30	0,73	3,27	6,60	Г + И
V	3,00	315	2,3	10,3	17,6	0,23	0,74	4,34	6,80	Г + И
I	3,00	110	8,7	15,6	—	0,27	0,64	3,15	7,00	Г + И
D	3,00	380	7,2	12,9	6,6	0,29	0,67	3,08	7,05	Г + И
L	3,00	150	5,1	19,4	—	0,19	0,63	4,45	7,15	Г + И
U	3,00	290	3,6	15,3	8,0	0,19	0,62	4,32	7,20	Г + И

Продолжение таблицы 1

Серия	Состав жидкой фазы, %									Твердая боратовая фаза
	$\frac{V_2O_5}{K_2O}$ н.х.	время (сут.)	MgCl <sub>2</sub>	KCl	NaCl	K <sub>2</sub> O	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	$\frac{V_2O_5}{K_2O}$	pH	
Z	3,00	335	1,9	0,6	23,0	0,39	1,28	4,44	6,55	И
D	2,50	360	6,9	13,0	6,6	0,27	0,90	4,52	6,55	И
W	2,00	200	23,2	1,2	—	0,40	0,86	2,92	5,20	И
M	2,00	305	18,4	1,2	6,2	0,37	0,84	3,96	5,65	И
N	2,00	330	19,4	6,5	—	0,44	0,94	2,86	5,68	И
H	2,00	360	12,2	1,4	11,2	0,28	0,76	3,75	5,83	И
P	2,00	310	14,8	6,1	6,9	0,46	0,93	2,74	6,06	И
G	2,00	220	22,4	5,0	—	0,30	0,65	2,90	6,08	И
A	2,00	200	12,2	9,7	4,4	0,28	0,78	3,81	6,35	И
B	2,00	215	10,3	9,2	9,5	0,27	0,75	3,69	6,35	И
C	2,00	110	6,0	5,9	16,5	0,21	0,70	4,42	6,50	И
F	2,00	270	14,5	10,6	—	0,29	0,81	3,77	6,60	И
D	2,00	100	6,5	13,3	6,6	0,18	0,59	4,37	6,60	И
I	2,00	110	8,0	16,2	—	0,20	0,67	4,4	6,70	И
Z	2,00	130	1,4	1,5	23,3	0,22	0,69	4,19	6,90	И
L	2,00	150	4,4	20,1	—	0,20	0,68	4,52	7,12	И
V	2,00	315	1,9	10,2	17,6	0,42	0,89	2,85	7,36	И
U	2,00	290	3,5	15,4	7,9	0,44	0,93	2,84	7,48	И
S	2,00	160	2,6	22,2	—	0,33	0,81	3,33	7,80	И
T	2,00	270	1,4	20,4	4,2	0,35	0,80	3,08	7,87	И
O	2,00	180	1,0	24,2	—	0,33	0,81	3,33	8,07	И
E	2,30	290	0,3	25,1	—	0,43	0,94	2,92	8,27	И
F	1,65	270	13,6	11,3	—	0,23	0,45	2,64	7,90	И
W	1,00	200	22,0	3,0	—	0,41	0,31	1,05	6,80	Ди
G	1,00	220	20,8	5,9	—	0,42	0,32	1,02	7,08	Ди
M	1,00	150	17,0	3,1	6,7	0,34	0,26	1,03	7,08	Ди
N	1,00	230	18,7	7,0	—	0,43	0,33	1,05	7,10	Ди
P	1,00	210	12,9	8,6	7,4	0,33	0,25	1,02	7,25	Ди
H	1,00	160	10,0	3,1	13,6	0,33	0,25	1,02	7,40	Ди
A	1,00	200	11,1	10,3	4,4	0,41	0,31	1,05	7,80	Ди
B	1,00	400	8,3	10,2	10,3	0,33	0,25	1,02	7,82	Ди
C	1,00	110	4,6	7,6	16,6	0,30	0,23	1,03	7,95	Ди
I	1,00	110	7,2	17,2	—	0,33	0,25	1,02	8,05	Ди
D	1,00	360	5,4	14,5	6,6	0,31	0,24	1,05	8,15	Ди
F	1,00	210	12,8	12,0	—	0,62	0,49	1,05	8,18	Ди
L	1,00	170	3,5	21,3	—	0,40	0,35	1,18	8,38	Ди
U	1,00	290	1,8	17,1	7,8	0,23	0,19	1,18	8,50	Ди
V	1,00	200	0,9	10,8	18,3	0,24	0,19	1,06	8,50	Ди
T	1,00	270	0,02	22,0	4,2	0,38	0,33	1,18	9,35	Ди
O	1,00	270	0,2	25,2	—	0,44	0,38	1,17	9,62	Ди
E	1,00	290	0,02	25,3	—	1,26	1,03	1,11	10,37	Ди
Z	1,00	230	0,9	2,4	22,9	0,78	0,79	1,37	8,64	A
F	0,80	560	12,5	12,3	—	0,00	0,49	1,11	8,20	A

## ТВЕРДЫЕ ФАЗЫ

Декаборат калия,  $K^+V_2O_6(OH)_4 \cdot 2H_2O$ . Образование декабората калия при величине отношения  $V_2O_5 : K_2O = 6$  в исходных растворах изучено в 8 сериях. В сериях *G, I, D, V, U, T* декаборат калия начинает образовываться через несколько часов, равновесие жидкой фазы достигается в течение 1—2 суток, и декаборат калия не исчезает даже через 60—80 суток. В сериях *H* и *C* твердая боратовая фаза, в том числе и декаборат калия, не обнаружена. Таким образом, исходя из проделанных опытов, можно прийти к выводу, что декаборат калия не образуется в растворах, насыщенных хлоридом натрия.

При исходной величине  $V_2O_5 : K_2O = 5$  образование декабората калия изучено в 19 сериях. Сначала в растворах, насыщенных хлоридом калия или хлоридами калия и натрия, появляется декаборат калия. Потом в большинстве случаев декаборат калия исчезает и образуется вместо него гексаборат магния или смесь этих боратов. В некоторых сериях декаборат калия не исчезает в течение 200—300 суток, но это не значит, что декаборат калия является в этих растворах стабильной фазой. Так в сериях *P, A*,

В после введения затравок гексабората магния переход от декабората калия к гексаборату магния осуществляется заметно быстрее. Декаборат калия является стабильной фазой только в сериях *N* и *F*, в которых он не исчезает даже через 300 суток после введения затравок гексабората магния. В точках *M*, *H*, *C* и *Z* декаборат калия не появляется.

Если  $V_2O_3 : K_2O = 4$ , то декаборат калия остается только в серии *F*, а в серии *N* он со временем исчезает и вместо него образуется гексаборат магния.

При  $V_2O_3 : K_2O = 3$  только в серии *F* наблюдается совместная кристаллизация декабората калия и индерита.

Если  $V_2O_3 : K_2O = 2$  и ниже, то декаборат калия не образуется.

Синтезированное вещество по своему составу отвечает формуле  $K_2O \cdot 5V_2O_3 \cdot 8H_2O$ . Показатели преломления и дебаеграммы совпадают с литературными данными [26, 27].

Гексаборат магния,  $Mg[V_3O_3(OH)_4]_2 \cdot 3,5H_2O$ . При величине  $V_2O_3 : K_2O = 6$  гексаборат магния не образуется.

Если  $V_2O_3 : K_2O = 5$ , то в растворах, насыщенных хлоридом калия или хлоридами калия и натрия, сначала образуется декаборат калия и только через некоторое время появляется гексаборат магния. В растворах, насыщенных хлоридом натрия, бораты сразу не образуются и только после длительного времени или введения затравок выкристаллизовывается гексаборат магния. В серии *Z* он не обнаружен даже через 335 суток.

При  $V_2O_3 : K_2O = 4$  образование гексабората в растворах насыщенных хлоридом натрия сильно задерживается. Так в серии *H* даже через 160 суток твердая фаза не была обнаружена, и только после 260 суток образовался гексаборат магния в малом количестве, а в серии *Z* вообще не выкристаллизовывался даже после 335 суток. В растворах, насыщенных хлоридом калия, первые кристаллы гексабората магния появились через 1—2 суток, кроме серий *F* и *N*, в которых сначала образовался декаборат калия.

Если  $V_2O_3 : K_2O = 3$ , то сначала во всех сериях, кроме *F* и *Z*, образуется гексаборат магния. В серии *Z* кристаллизуется индерит, а в серии *F* смесь индерита с декаборатом калия. Со временем появляется поле совместной кристаллизации гексабората магния и индерита, которое ограничено линиями *ABC* и *LUV*.

При  $V_2O_3 : K_2O = 2$  и ниже гексаборат магния не существует.

По химическому составу гексаборат магния отвечает формуле  $MgO \cdot 3V_2O_3 \cdot 7,5H_2O$ , и показатели преломления и дебаеграммы совпадают с литературными данными [12, 15].

Индерит,  $Mg[V_3O_3(OH)_5] \cdot 5H_2O$ . При величинах  $V_2O_3 : K_2O = 6, 5$  и  $4$  не обнаружен.

Если  $V_2O_3 : K_2O = 3$ , то чистый индерит образуется только в серии *Z*, а между линиями *ABC* и *LVU* существует поле совместной кристаллизации индерита и гексабората магния.

При  $V_2O_3 : K_2O = 2,5$  до  $1,65$  образуется только индерит.

Если отношение равняется единице, то индерит не появляется.

Состав синтетического индерита отвечает формуле  $2MgO \cdot 3V_2O_3 \cdot 15H_2O$ , показатели преломления и дебаеграммы совпадают с литературными данными [28, 29].

Диборат магния. При величинах  $V_2O_3 : K_2O = 6, 5, 4, 3$  и  $2$  не образуется.

Если отношение равняется единице, то сначала выпадает аморфный осадок, который через 10—15 суток превращается в анизотропные кристаллы примерно игольчатой формы. Характерно, что эти осадки

Т а б л и ц а 2

Показатели преломления диборатов магния

Формула гидрата	$n_g$	$n_p$
$MgO \cdot V_2O_3 \cdot 3H_2O$	1,575	1,565 [19]
$MgO \cdot V_2O_3 \cdot 4H_2O$	1,522	1,490
$MgO \cdot V_2O_3 \cdot 5H_2O$	1,504	1,488

объемистые, трудно подаются фильтрованию и промыванию водой. Исходя из данных химического анализа, нашли, что в боратовой фазе отношение  $V_2O_3 : MgO$  меняется от 0,95 до 1,03. Таким образом, это вещество по величине отношений  $V_2O_3 : MgO$  близко к пинниту. По показателям преломления установлено, что в твердой боратовой фазе образуются кристаллы двух видов. После вычисления содержания воды найдено, что одной молекуле  $MgO$  соответствует от 3,8 до 4,3 молекулы воды или даже от 4,7 до 5,3  $H_2O$ . Таким образом, можно принять, что осаждаются два кристаллогидрата магния:  $MgO \cdot V_2O_3 \cdot 4H_2O$  и  $MgO \cdot V_2O_3 \cdot 5H_2O$ . Соединение состава  $MgO \cdot V_2O_3 \cdot 4H_2O$  выкристаллизовывается главным образом в растворах, не содержащих хлорида натрия.

О существовании веществ состава  $MgO \cdot V_2O_3 \cdot nH_2O$  указано в литературе [7].

Показатели преломления этих двух соединений отличаются друг от друга и от пиннита (см. табл. 2).

Из приложенных данных видно, что с увеличением содержания кристаллизационной воды в молекулах диборатов магния, уменьшаются показатели преломления этих ве-

Таблица 3

Межплоскостные расстояния  $MgO \cdot V_2O_3 \cdot 5H_2O$ 

№	I	$\frac{d}{n}$	№	I	$\frac{d}{n}$	№	I	$\frac{d}{n}$	№	I	$\frac{d}{n}$
1	5	6,63	11	2	3,52	21	7	2,54	31	2	1,94
2	10	5,83	12	9	3,39	22	6	2,44	32	1	1,87
3	1	5,48	13	3	3,29	23	7	2,37	33	1	1,83
4	10	5,07	14	1	3,22	24	1	2,27	34	1	1,77
5	3	4,66	15	1	3,05	25	1	2,22	35	6	1,69
6	2	4,40	16	8	2,94	26	7	2,15	36	1	1,64
7	1	4,18	17	4	2,85	27	1	2,10	37	2	1,58
8	1	4,02	18	1	2,77	28	1	2,05	38	3	1,54
9	5	3,76	19	10	2,68	29	3	2,01	39	3	1,50
10	5	3,66	20	7	2,58	30	3	1,97	40	1	1,42

шесть. Такое явление обычно наблюдается также и у различных кристаллогидратов других боратов.

Дебаеграммы соединений  $MgO \cdot V_2O_3 \cdot 4H_2O$  и  $MgO \cdot V_2O_3 \cdot 5H_2O$  были сняты асимметрическим методом на рентгеновской установке УРС-55 — а при 40 кВ, 10 мА, анод медь, в течение 14 часов и отличаются друг от друга. Найденные межплоскостные расстояния различных препаратов пентагидрата хорошо совпадают между собой. У различных препаратов тетрагидрата на дебаеграммах некоторые линии отличаются по расположению и интенсивности. Межплоскостные расстояния пентагидрата указаны в табл. 3.

Аморфное вещество. Сначала во всех сериях при  $V_2O_3 : K_2O = 1$  выпадает аморфный осадок, который через некоторое время превращается в кристаллический диборат магния. Этот переход не осуществляется только в серии Z, в которой аморфный осадок с отношением  $V_2O_3 : MgO = 0,86$  даже через 230 суток не превратился в кристаллическое вещество. Некоторые примеси этого вещества найдены в сериях L, U, V, T, O, E. Аморфные бораты с отношением  $V_2O_3 : MgO < 1$  образуются также и в других сериях с понижением отношения  $V_2O_3 : K_2O$  в исходном растворе до 0,8 и ниже.

### Выводы

1. При исследовании образования боратов в солевых растворах установлено, что с понижением величины отношения  $V_2O_3 : K_2O$  в исходных растворах осуществляется постепенное осаждение боратов калия и магния.

При отношениях  $V_2O_3 : K_2O = 6$  кристаллизуется декаборат калия, при отношении 5 в растворах, насыщенных хлоридом калия или хлоридами калия и натрия, сначала выпадает декаборат калия, который со временем в большинстве опытов исчезает и вместо него образуется гексаборат магния. Если отношение равняется 4, то декаборат калия появляется только при определенных солевых составах, а главным образом осаждается гексаборат магния. При отношении  $V_2O_3 : K_2O = 3$  кристаллизуется гексаборат магния и начинает появляться индерит. При отношении 2 образуется только индерит; а если отношение равняется единице, то выкристаллизовывается диборат магния. С дальнейшим понижением отношения выпадает аморфный осадок.

2. В системах  $K_2O - V_2O_3 - H_2O$  и  $MgO - V_2O_3 - H_2O$  каждый борат выпадает при определенных величинах pH, и с увеличением его осуществляется равномерный переход от одного бората к другому [10]. В присутствии солей эти величины pH изменяются. В таблице 4 показаны пределы pH существования декабората калия в системе  $K_2O - V_2O_3 - H_2O$  и гексабората магния и индерита в системе  $MgO - V_2O_3 - H_2O$ . Кроме того указаны найденные величины pH, при которых образуются эти бораты и диборат магния в присутствии солей.



Таблица 4  
 Величины рН жидкой фазы при образовании боратов при 25°

Твердая фаза	Хлориды отсутствуют [10]	В присутствии хлоридов (в условиях опытов)
Декаборат калия	5,75— 9,33	4,34— 7,38
Гексаборат магния	5,84— 6,60	3,90— 8,25
Индерит	7,34—10,02	5,20— 8,27
Диборат магния	—	6,80—10,37

по разному влияет на величину рН, и поэтому интервалы образования различных боратов перекрываются. В связи с этим возможна совместная кристаллизация декабората калия с гексаборатом магния или индеритом, или совместное осаждение гексабората магния и индерита. Кроме того на рН влияет также величина  $B_2O_3 : K_2O$  в растворе после образования боратов и концентрации  $B_2O_3$  и  $K_2O$  в жидкой фазе в конце опыта.

3. Исследуя системы  $KCl-K_2O-B_2O_3-H_2O$  и  $NaCl-Na_2O-B_2O_3-H_2O$  при 25°, установили, что в присутствии солей уменьшается растворимость боратов [22, 23].

В солевых растворах при осаждении боратов с временем уменьшается количество  $B_2O_3$  и в зависимости от состава раствора постоянное содержание  $B_2O_3$  достигается через различное время. При осаждении декабората калия равновесие в растворах достигается через 1—2 суток, при выделении дибората магния через 20—30 суток. Если кристаллизуется гексаборат магния или индерит, то постоянный состав жидкой фазы устанавливается в большинстве опытов через 30—60 суток, но в растворах, насыщенных хлоридом натрия, через длительное время. В таблице 5 указаны концентрации  $B_2O_3$  в растворах после образования боратов.

Таблица 5  
 Содержание  $B_2O_3$  в % в жидкой фазе после образования боратов

Твердая фаза	Хлориды отсутствуют [10]	В присутствии хлоридов (в условиях опытов)
Декаборат калия	2,6—10,9	1,1—1,6
Гексаборат магния	2,9— 4,8	0,6—1,5
Индерит	0,2— 1,5	0,6—1,0
Диборат магния	—	0,2—0,5

Только в некоторых опытах, когда образование боратов задерживается или имеется недостаток ионов магния в растворе, содержание  $B_2O_3$  в жидкой фазе превышает в табл. 5 указанные пределы. Из табл. 5 видно, что в солевых растворах уменьшается растворимость боратов.

4. Изменения величины  $B_2O_3 : K_2O$  в жидкой фазе зависят от  $B_2O_3 : K_2O$  в исходных растворах, от вида и количества образовавшегося бората. Величина  $B_2O_3 : K_2O$  не изменяется только при кристаллизации декабората калия при отношении 5, гексабората магния при отношении 3 и дибората магния при отношении 1. Величина отношений  $B_2O_3 : K_2O$  возрастает при осаждении декабората калия при  $B_2O_3 : K_2O$  выше 5, гексабората магния — при отношении 5 и 4, индерита — при отношении 3 и 2. Величина  $B_2O_3 : K_2O$  уменьшается, если появляется декаборат калия при отношениях 4 или 3.

5. Присутствие солей влияет на процесс образования боратов. Дека-

Из таблицы видно, что бораты в солевых растворах начинают образовываться при более низких величинах рН по сравнению с системами, в которых посторонние соли отсутствуют. В присутствии хлоридов бораты образуются при таких значениях рН, где в системах без посторонних ионов выделяется борная кислота. Присутствие солей в больших количествах

борат калия не образуется в растворах насыщенных хлоридом натрия. Если растворы насыщены хлоридом калия или хлоридами калия и натрия, то при величине  $B_2O_3 : K_2O = 6$  поле кристаллизации декабората калия занимает всю соответствующую часть треугольника состава (см. рис. 1). Большие концентрации хлорида натрия задерживают осаждение гексабората магния, который выпадает только через длительное время или после введения затравок, и равновесие в таких растворах устанавливается исключительно трудно.

6. Одновременно с образованием твердых боратов происходит изменение в солевом составе жидкой фазы. При осаждении боратов магния в жидкой фазе уменьшается концентрация хлорида магния и возрастает концентрация хлорида калия. Содержание хлорида натрия практически не меняется. Максимальное изменение концентраций хлоридов калия и магния происходит в пределах от 2 до 3%.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Кешан. Синтез боратов в водном растворе и их исследование. Изд. АН Латв. ССР, Рига, 1955.
2. Roy M. Adams. Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes. Interscience Publishers. New York, London, Sydney.
3. Дж. Д. Дэна и др. Система минералогии. Том II, полутом I. Изд. Иностран. лит. Москва, 1953, 379.
4. P. P a s c a l. Nouveau Traité de Chimie minérale. Paris 1958, tome 4, 220—223.
5. G m e l i n, System Nummer 27. 292—298. (1938).
6. Л. Е. Берлин. Производство борной кислоты, буры и борных удобрений. Госхимиздат. Москва, 1950.
7. J. H. V a n t H o f f. Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen. Leipzig 1912.
8. А. Г. Курнакова. Изв. СФХА, 1947, 15, 125.
9. А. В. Николаев. Физико-химическое изучение природных боратов. Изд. АН СССР. М.—Л. 1947, 102.
10. М. Г. Валяшко, Г. К. Года. ЖНХ 1960, 5, № 6, 1322.
11. Г. Б. Боккий, В. Б. Кравченко. ЖСХ 1966, 7, № 6, 920.
12. W. T. Schaller, A. C. Vlasidis, M. E. Mrose. American Mineralogist. 1965, 50, Nr. 5—6, 629—640.
13. Л. П. Блазко, В. В. Кондратьева, Я. Я. Яржемский. Зап. Всес. Мин. Общ. 1962, 91, № 4, 447.
14. J. R. Clark, R. C. Erd. American Mineralogist. 1963, 48, 930.
15. H. A. Lehmann, H. J. P a r e n f u ß, Z. anorg. Chemie, 1959, 301, 278.
16. В. В. Кондратьева. Рентгеновское исследование боратов из месторождений СССР и рентгенометрический определитель природных и синтетических боратов. Автореферат канд. дисс. Ленинград 1966.
17. И. С. Фейгельсон, Т. Е. Коробочкина, В. Е. Грушвицкий. ДАН СССР, 1939, 22, № 5, 247.
18. Г. К. Года. В книге «Химия боратов» АН Латв. ССР Рига, 1953, 99.
19. А. Г. Бетехтин. Минералогия. Госгеолгиздат. М. 1950, 656—659.
20. J. D'Ans, K. H. Behrendt. Kali und Steinsalz. 1957, 2, 121.
21. Г. К. Года. Трехкомпонентные системы с борной кислотой. Изд. Зинатне, Рига, 1969.
22. П. Я. Кука, Г. К. Года. Изв. АН Латв. ССР, сер. хим. 1969, № 1, 125.
23. П. Я. Кука, Г. К. Года. Изв. АН Латв. ССР, сер. хим. 1969 № 2, 245.
24. Справочник по растворимости солевых систем. Госхимиздат Ленинград. Том 2. 1954, 746.
25. П. Я. Кука, Г. К. Года. Изв. АН Латв. ССР, сер. хим. 1969 № 3, 378.
26. E. K o r d e s. Optische Daten zur Bestimmung anorganischer Substanzen mit dem Polarisations-Mikroskop. Verlag Chemie, Weinheim. 1960.
27. P. T o l e d a n o. Bull. Soc. Chim. France, 1966, 7, 2302.
28. А. Н. Винчелл. Оптическая минералогия. Изд. Иностран. лит. М. 1949, 139.
29. В. И. Михеев. Рентгенометрический определитель минералов. Госгеолгиздат. М. 1957, 558.

#### ÜBER DIE BILDUNG VON BORATEN IN SYSTEM NaCl — KCl — MgCl<sub>2</sub> — B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — K<sub>2</sub>O — H<sub>2</sub>O BEI 25°

P. Kūka, H. Gode

#### ZUSAMMENFASSUNG

Im genannten System bilden sich Borate erst bei Zusatz von Kaliumhydroxid. Als erstes bildet sich das Kaliumdekaborat. Weiterer Zusatz von KOH führt der Reihe nach zur Bildung von Magnesiumhexaborat, Inderit und Magnesiumdiborat. Zuweilen scheiden sich zwei Borate gleichzeitig aus. Der Einfluß der Salze auf die Boratbildung wurde eingehend unter-

sucht. In vielen Fällen überschritt die Versuchsdauer 300 Tage. Die erhaltenen festen Borate wurden kristalloptisch und röntgenographisch untersucht und ihre Identität mit natürlichem Magnesiumhexaborat und Inderit bewiesen. In stark basischen Lösungen bilden sich die Hydrate  $\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , für welche die Brechungskoeffizienten angegeben werden, für das letztere auch röntgenographische Daten. Für alle flüssigen Phasen wird die chemische Zusammensetzung, das Verhältnis  $\text{B}_2\text{O}_3 : \text{K}_2\text{O}$  und der pH-Wert angegeben.

Zur Bestimmung der Löslichkeitsverhältnisse und des Einflusses von Chloriden wurden bei  $25^\circ$  die Systeme  $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KCl} - \text{K}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  untersucht.

Р. К. Буман

## ИЗУЧЕНИЕ ПОРИСТОСТИ И УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ЛАБОРАТОРНЫХ ПРЕПАРАТОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ГИДРООКИСЕЙ АЛЮМИНИЯ

Поступило 2 VII 1969

По сорбции паров *n*-гексана изучены удельная поверхность и пористость 15 лабораторных препаратов кристаллических гидроокисей алюминия — бемита, байерита и гидраргиллита. Все препараты оказались неоднороднопористыми с преобладанием переходных и макропор. Микропоры практически отсутствуют. Объем пор у разных препаратов одной и той же кристаллической модификации имел значительные различия. Различной была и величина удельной поверхности (от 49 до 288 м<sup>2</sup>/г). Делается вывод, что описанными способами можно синтезировать кристаллические гидроокиси алюминия с различными сорбционными характеристиками и на основе этого они могут быть рекомендованы в качестве сорбентов для тонкослойной и газовой хроматографии.

Ранее нами было показано, что кристаллические гидроокиси алюминия (КГА) можно успешно использовать в качестве сорбентов для тонкослойной хроматографии [1, 2, 3, 4, 5]. При этом было установлено, что различные препараты КГА обладают различной хроматографической активностью, которая определяется природой поверхности, величиной удельной поверхности и характером пористости.

На основе данных инфракрасной спектроскопии [6, 7] кислотность КГА возрастает в ряду гидраргиллит-байерит-бемит. Однако в хроматографических процессах природа КГА может быть замаскирована различиями в величинах удельной поверхности и пористости отдельных препаратов. В ряде работ [8—12] мы уже приводили данные о величинах удельной поверхности препаратов КГА. Данная работа посвящена изучению пористости лабораторных препаратов КГА.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез препаратов КГА осуществлялся по известным литературным источникам: бемит — [13—15], байерит — [6, 16], гидраргиллит — [16] и алюмогель (АГ) — [16].

Идентификация КГА в основном проводилась определением потери в весе при прокаливании до 1100°C (в таблице отношение  $\frac{H_2O}{Al_2O_3}$ ), термографически и рентгенографически. Препарат алюмогель АГ 48 следует отнести к аморфной гидроокиси алюминия или к очень мелкокристаллическому бемиту.

Сорбция паров *n*-гексана (рис. 1—3) измерялась на весовой вакуумной установке, которая была аналогична описанной у Беринга с соавторами [17]. На основе изотерм паров *n*-гексана по методу БЭТ вычислялись величины удельных поверхностей, а по М. М. Дубинину [18, 19] вычислялись эффективные радиусы пор наших препаратов. При этом не было необходимости учитывать уменьшение объема адсорбционной пленки в результате десорбции, так как все наши препараты можно отнести к таким относи-

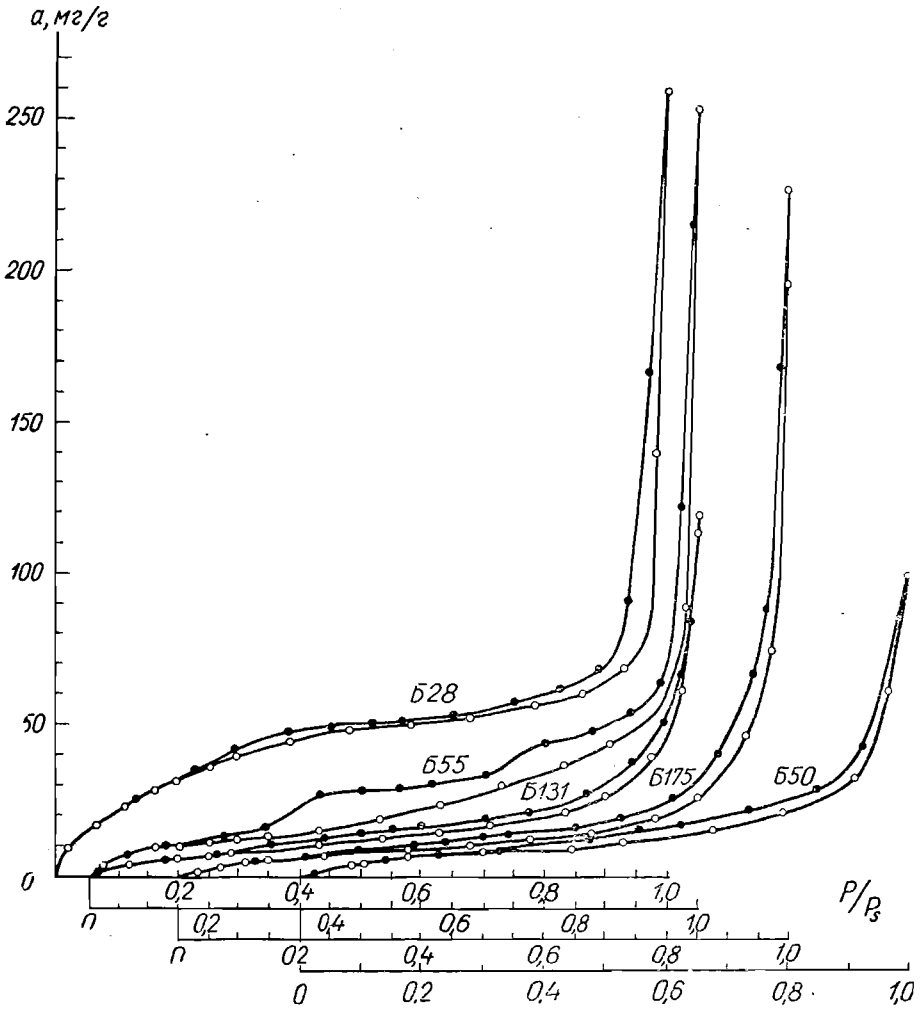


Рис. 1. Изотермы сорбции паров *n*-гексана на препаратах: Б 28, Б 55, Б 131, Б 175 и Б 50.

тельно крупнопористым сорбентам, для которых с достаточно удовлетворительным приближением толщину адсорбционного слоя можно принять постоянной и равной толщине мономолекулярного слоя *n*-гексана (4, 2 Å).

Вычисления велись по формуле:

$$\Delta W = \Delta V_n + \bar{l}_n \frac{2\Delta V_n}{r_{kn}}$$

где:  $\Delta W$  — изменение объема пор, соответствующее испарению капиллярно-сконденсированного сорбата,  $\text{см}^3/\text{г}$ ,

$\Delta V_n$  — объем десорбированных паров в жидком состоянии на *n*-ом этапе,  $\text{см}^3/\text{г}$ ,

$\bar{l}_n$  — средняя толщина адсорбционного слоя,

$r_{kn}$  — средний кельвиновский радиус капилляров на *n*-ом этапе десорбции в данном интервале относительных давлений  $P/P_s$ .

Радиусы капилляров ( $r_k$ , Å), относящиеся к тому или иному относительному давлению паров *n*-гексана ( $P/P_s$ ) в ходе десорбции, вычислялись по формуле Кельвина:

$$r_k = - \frac{8,58}{\lg(P/P_s)}$$

Результаты вычислений представлены на рис. 4—7 и в таблице.

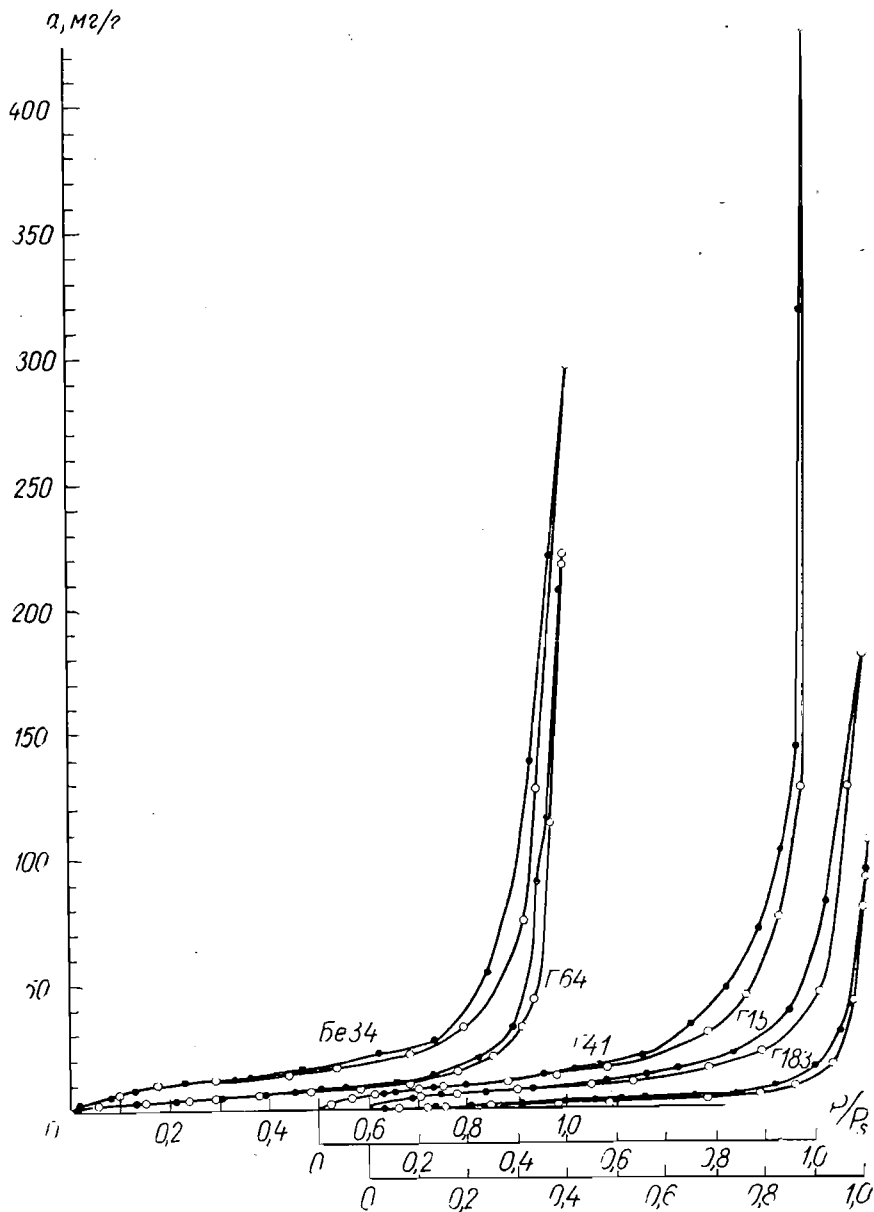


Рис. 2. Изотермы сорбции паров n-гексана на препаратах: Бе 34, Г 64, Г 41, Г 15 и Г 183.

### Обсуждение результатов

Как видно из рис. 1—7, большинство изученных препаратов КГА оказались неоднородно-пористыми сорбентами с преобладанием переходных пор. Более или менее четко выраженные максимумы на кривых распределения объема пор по эффективным радиусам имеются лишь у части препаратов. Этим максимумам соответствуют следующие наиболее вероятные эффективные радиусы пор в А: Б 25—20, Б 131—27,

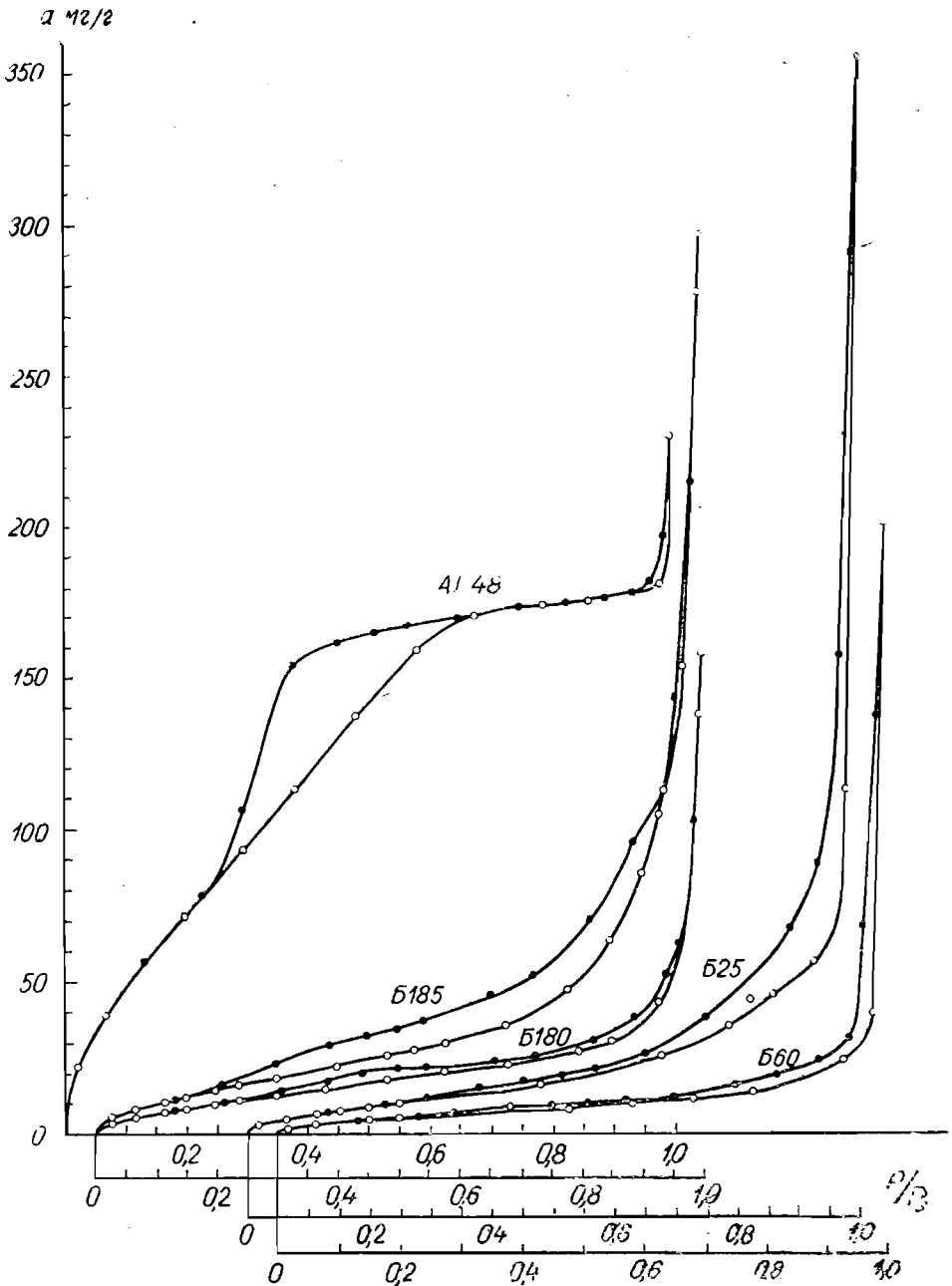


Рис. 3. Изотермы сорбции паров *n*-гексана на препаратах: Б 60, Б 25, Б 180, Б 185 и АГ 48.

Б 180—23, Б 185—20, Б 55—23, Г 41—28 (и широкий максимум с радиусом 60—70 Å), Г 15—22 и АГ 48—20. Остальные препараты не имеют четко выраженных максимумов на кривой распределения объема пор по радиусам.

Из таблицы видно, что данные препараты имеют значительные объемы переходных пор и обычно существенно меньшие объемы макропор.

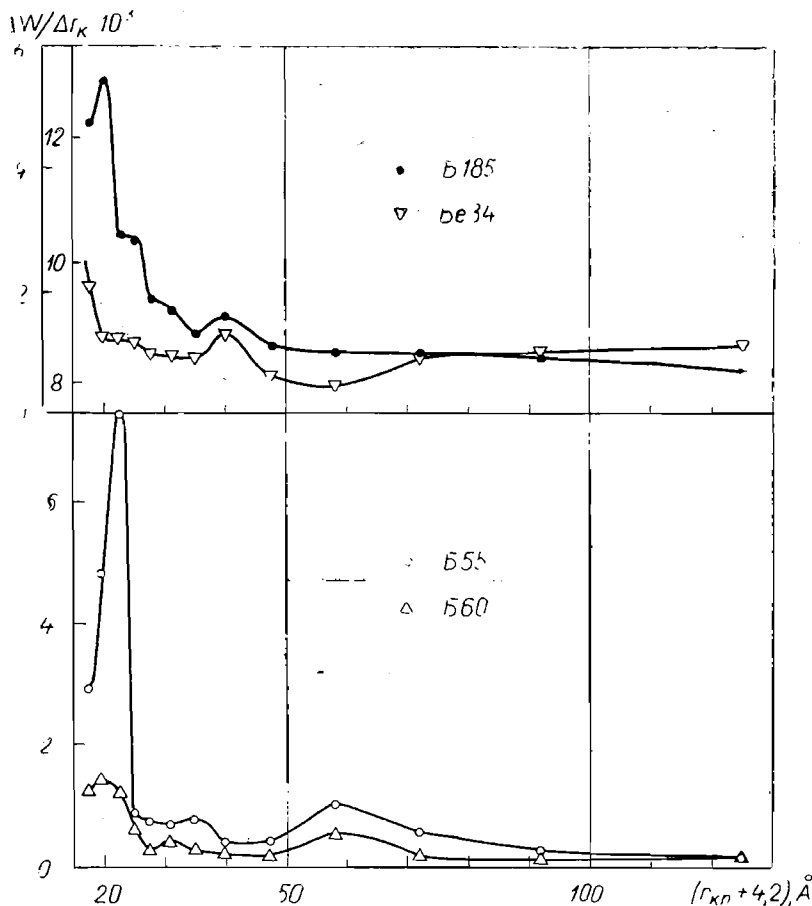


Рис. 4. Кривые распределения объема пор по эффективным радиусам для препаратов: Be 34, B 55, B 60 и B 185.

Микропоры в этих препаратах практически отсутствуют, о чем свидетельствуют объемы жидкого гексана, сорбированного в интервале 0,005—0,16, т. е. в интервале, где можно было ожидать заполнения микропор (радиусы — меньше 15 Å) (см. табл.). Эти объемы во всех случаях оказались меньше величин объема *n*-гексана в мономолекулярном слое. В этом легко убедиться, если объем жидкого гексана из этой графы помножить на 2,400 м<sup>2</sup>, т. е. на площадь, которую может занять 1 см<sup>3</sup> *n*-гексана при образовании мономолекулярного слоя, если считать посадочную площадку молекулы *n*-гексана равной 51,5 Å<sup>2</sup> [20]. Во всех случаях это произведение оказывается меньше, нежели соответствующая удельная поверхность, найденная по БЭТ.

Знание данных характеристик сорбентов дает возможность обоснованно выбирать именно тот из них, который может обеспечить наилучшее разделение в каждом конкретном случае тонкослойной газовой или колоночной хроматографии.



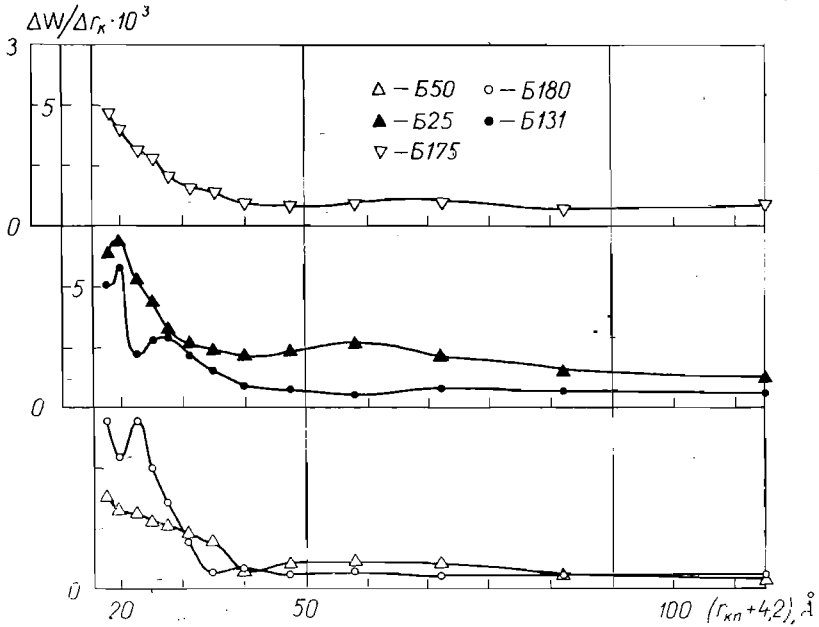


Рис. 5. Кривые распределения объема пор по эффективным радиусам для препаратов: Б 180, Б 50, Б 25, Б 175 и Б 131.

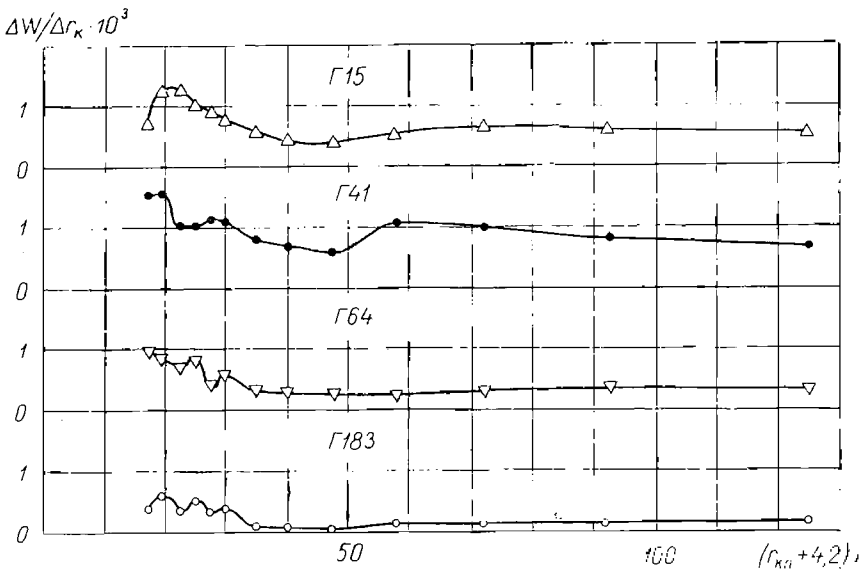


Рис. 6. Кривые распределения объема пор по эффективным радиусам для препаратов: Г 15, Г 41, Г 64 и Г 183.

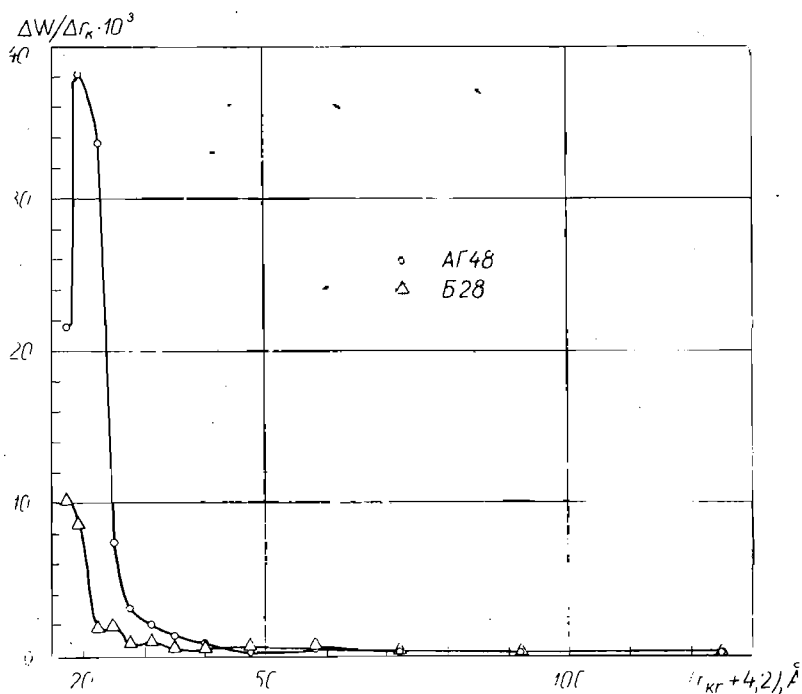


Рис. 7. Кривые распределения объема пор по эффективным радиусам пор для препаратов: Б 28 и АГ 48.

Таблица 1

Характеристика состава, пористости и удельной поверхности лабораторных препаратов кристаллических гидроокисей алюминия

Препараты гидроокисей алюминия	$\frac{H_2O}{Al_2O_3}$	Объем пор. $см^3/г$		Объем жидкого гексана, сорбированного в интервале $P/P_s 0.005 - 0.16$ . $см^3/г$	Удельная поверхность по адсорбции паров гексана $м^2/г$
		макропоры	переходные поры		
Б-34	1,10	0,057	0,375	0,011	40,3
Б 60	3,19	0,136	0,164	0,005	15,7
Б 175	3,08	0,149	0,197	0,007	21,3
Б 60	3,17	0,053	0,110	0,008	24,5
Б 131	3,18	0,000	0,112	0,008	25,6
Б 25	3,33	0,176	0,352	0,010	34,4
Б 180	2,90	0,118	0,108	0,013	39,0
Б 55	3,13	0,125	0,243	0,013	40,9
Б 185	2,98	0,138	0,186	0,018	56,2
Б 28	2,72	0,092	0,158	0,000	127,7
Г 183	3,03	0,054	0,097	0,001	4,9
Г 64	3,25	0,084	0,250	0,003	13,0
Г 15	3,35	0,001	0,224	0,008	21,6
Г 41	3,25	0,090	0,352	0,010	29,3
АГ 48	1,46	0,065	0,191	0,077	288

## ЛИТЕРАТУРА

1. Р. К. Буман, А. Р. Вейс, М. А. Олте, Изв. АН Латв. ССР, серия хим., 1965, № 1, 35.
2. Р. К. Буман, М. А. Олте, А. Р. Вейс, Х. Б. Узийс, Ученые записки ЛГУ им. П. Стучки, 1967, 88, 47.
3. Р. К. Буман, М. Д. Гертнере, Э. Р. Буман. Ученые записки ЛГУ им. П. Стучки, 1967, 88, 103.
4. Р. К. Буман, А. Р. Вейс, М. А. Олте, Изв. АН Латв. ССР, серия хим., 1967, № 3, 309.
5. Р. К. Буман, А. Р. Вейс, М. А. Олте, Изв. АН Латв. ССР, серия хим., 1968, № 1, 24.
6. Н. Ginsberg, W. Hüttig, В. Stiehl, Z. anorg. Chem., 1961, 309, 233.
7. E. Hartert, O. Glemser, Naturw., 1953, 4), Н. 6, 139.
8. Р. К. Буман, А. А. Руплис, А. Р. Вейс, Ученые записки ЛГУ им. П. Стучки, 1964, 57, 31.
9. Р. К. Буман, А. Р. Вейс, Ученые записки ЛГУ им. П. Стучки, 1964, 57, 39.
10. Р. К. Буман, У. Я. Алкснис, Л. О. Фриш, Д. Б. Штейна. Ученые записки ЛГУ им. П. Стучки, 1967, 88, химия, 17.
11. Р. К. Буман, И. Я. Карлсоне, А. Р. Вейс, А. Я. Берзинь, Ученые записки ЛГУ им. П. Стучки, 1967, 88, 41.
12. Р. К. Буман, П. П. Екабсон, А. Р. Вейс, Изв. АН Латв. ССР, серия хим., 1968, № 1, 11.
13. R. Fricke, H. Severin, Z. anorg. Chem., 1932, 205, 287.
14. T. Sato, J. appl. chem., 1962, 12, № 1, 9.
15. Н. Ginsberg, M. Koster, Z. anorg. chem., 1952, 271, 41.
16. Н. Ginsberg, W. Hüttig, H. Stiehl, Z. anorg. Chem., 1962, 318, 238.
17. Б. П. Беринг, М. М. Дубинин, Е. Г. Жуковская, А. И. Са-  
рахов, В. В. Серпинский, ЖФХ, 1957, 31, вып. 3, 712.
18. М. М. Дубинин, ЖФХ, 1956, 30, 1652.
19. М. М. Дубинин. Методы исследования структуры высоко-  
дисперсных и пористых тел, М., 1958, 108.
20. П. К. Одинцов, П. П. Эриньш. Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1961, 1, 113.

УДК 543.70+54.03.04

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

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДИТИОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ

### V. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ РЕЭКСТРАКЦИИ, КОНСТАНТ ДИССОЦИАЦИИ И КОНСТАНТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДИТИОБЕНЗОЙНОЙ И П-ХЛОРДИТИОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТ

Поступило 7 VII 1969

Фотометрическим методом определены значения  $pK_{\text{реэктр}}$  дитиобензойной и *p*-хлордитиобензойной кислот в 6 системах «органический растворитель-вода». Определены также и значения  $pK_{\text{дисс}}$  указанных кислот в водно-этанольной среде. Экстраполяцией на нулевую концентрацию этанола установлено точное значение  $pK_{\text{дисс}}$  дитиобензойной кислоты  $1,92 \pm 0,06$  и ориентировочное значение  $pK_{\text{дисс}}$  *p*-хлордитиобензойной кислоты 1,7. Вычислены точные значения  $pK_{\text{распр}}$  дитиобензойной кислоты в 6 системах «органический растворитель — вода». Сняты спектры поглощения и определены молярные коэффициенты погашения указанных кислот.

Настоящая статья посвящена изучению спектров поглощения дитиобензойной и *p*-хлордитиобензойной кислот, а также определению констант реэкстракции, констант диссоциации и констант распределения этих реагентов. При этом под константой реэкстракции имеется в виду константа

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

в литературе иногда называемая также двухфазной константой диссоциации [1] или константой экстракции [2]. Аналогичные исследования *p*-метилдитиобензойной кислоты были опубликованы ранее [2].

Дитиобензойная и *p*-хлордитиобензойная кислоты синтезированы окислением бензальдегида и *p*-хлорбензальдегида полисульфидом аммония в водно-этанольной среде [3]. Аналогично *p*-метилдитиобензойной кислоте, дитиобензойная и *p*-хлордитиобензойная кислоты весьма неустойчивы и поэтому неприменимы в качестве реагентов, а их натриевые и калиевые соли получить в чистом виде не удалось. Вследствие этого в качестве реагентов были применены тетраэтиламмониевые соли этих кислот, которые легко можно получить в чистом виде и которые являются достаточно устойчивыми в щелочных водных растворах [4].

### Спектры поглощения

Спектры поглощения дитиобензойной и *p*-хлордитиобензойной кислот (рис. 1) имеют один большой максимум в УФ области (295-313 нм). Наличие в молекуле *p*-хлордитиобензойной кислоты атома хлора, обладающего электроноакцепторными свойствами, так же как и наличие в

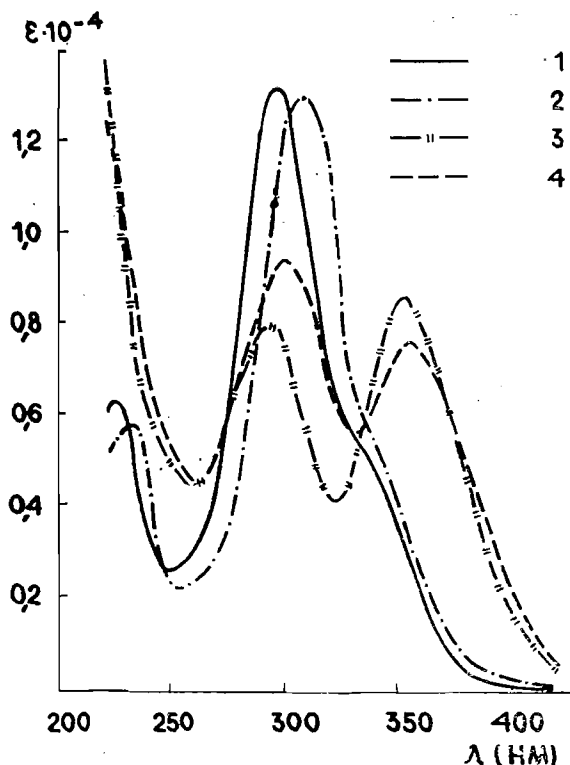


Рис. 1. УФ спектры поглощения дитиобензойной и *p*-хлордитиобензойной кислот. 1 — Раствор дитиобензойной кислоты в *n*-гептане, 2 — раствор *p*-хлордитиобензойной кислоты в *n*-гептане, 3 — дитиобензоат-ион в щелочном водном растворе, 4 — *p*-хлордитиобензоат-ион в щелочном водном растворе.

Дитиобензоат-ион имеет максимумы при  $\lambda_1 = 294$  нм ( $\epsilon_1 = 8080 \pm 50$ ) и  $\lambda_2 = 350$  нм ( $\epsilon_2 = 8620 \pm 60$ ), а *p*-хлордитиобензоат-ион — при  $\lambda_1 = 300$  нм ( $\epsilon_1 = 9170 \pm 130$ ) и  $\lambda_2 = 352$  нм ( $\epsilon_2 = 7960 \pm 100$ ).

В видимой области спектра поглощение как молекулярных форм реагентов (НА), так и анионных форм (А<sup>-</sup>), слабое, особенно в случае молекулярных форм ( $\epsilon < 300-400$ ).

молекуле *n*-метилдитиобензойной кислоты группы —СН<sub>3</sub>, обладающей электронодонорными свойствами, вызывает по сравнению с дитиобензойной кислотой заметный bathochromic сдвиг максимума поглощения. Длины волн и молярные коэффициенты погашения, соответствующие максимумам поглощения дитиобензойной и *n*-хлордитиобензойной кислот, приведены в таблице 1.

Методика снятия спектров поглощения и определения молярных коэффициентов погашения аналогична описанной в статье [2]. Измерения экстинкции проведены на спектрофотометре СФ-4А.

Сняты также спектры поглощения (рис. 1) и определены молярные коэффициенты погашения дитиобензоат-ионов и *p*-хлордитиобензоат-ионов в щелочных водных растворах. Эти спектры имеют два больших максимума поглощения в УФ области.

Таблица 1

Длины волн ( $\lambda_{\text{макс}}$ ) и молярные коэффициенты погашения ( $\epsilon_{\text{макс}}$ ), соответствующие максимумам поглощения растворов дитиобензойной (А) и *p*-хлордитиобензойной (Б) кислот в органических растворителях

Растворитель	А		Б	
	$\lambda_{\text{макс}}$ нм	$\epsilon_{\text{макс}}$	$\lambda_{\text{макс}}$ нм	$\epsilon_{\text{макс}}$
<i>n</i> -Гептан	295	13220 ± 160	307	15000 ± 190
Толуол	294	12700 ± 100	313	13700 ± 90
Четыреххлористый углерод	298	13670 ± 320	310	14300 ± 140
Хлороформ	299	13750 ± 100	312	14000 ± 140
1,2-Дихлорэтан	295	11880 ± 110	312	13500 ± 180
Изоамиловый спирт	300	11250 ± 420	313	10900 ± 450

### Константы реэкстракции

Константы реэкстракции дитиобензойной и *n*-хлордитиобензойной кислот определены фотометрически по методике, разработанной ранее для определения констант реэкстракции *n*-метилдитиобензойной кислоты [2]. Измерения экстинкций проведены на фильтрофотометре ФЭК-56 при 313 нм (линия ртутной лампы СВД-120А) или спектрофотометре СФ-4А при длинах волн, соответствующих максимумам поглощения экстрактов молекулярных форм кислот (НА). Константу реэкстракции вычисляют по формуле, приведенной в статье [2]. Для нахождения значений  $pK_{\text{реэкстр}}$  применен метод статистической обработки результатов с использованием критерия Стьюдента при надежности 0,95. Вычислены арифметические средние значения  $pK_{\text{реэкстр}}$  из результатов 7 или 8 измерений. Полученные результаты для 6 систем «органический растворитель — вода» приведены в таблице 2.

Таблица 2

Средние значения  $pK_{\text{реэкстр}}$  дитиобензойной (А) и *n*-хлордитиобензойной (Б) кислот в системах «органический растворитель — вода»

Растворитель	$pK_{\text{реэкстр}}$	
	А	Б
<i>n</i> -Гептан	5,12 ± 0,03	5,57 ± 0,03
Толуол	5,86 ± 0,04	6,48 ± 0,02
Четыреххлор. углерод	6,00 ± 0,04	6,29 ± 0,05
Хлороформ	6,16 ± 0,02	6,45 ± 0,04
1,2-Дихлорэтан	6,21 ± 0,03	6,64 ± 0,06
Изоамиловый спирт	4,69 ± 0,05	3,71 ± 0,07

### Константы диссоциации

Определение констант диссоциации дитиобензойной и *n*-хлордитиобензойной кислот проведено спектрофотометрическим методом, разработанным ранее для определения константы диссоциации *n*-метилдитиобензойной кислоты в водно-этанольной среде [2]. В случае *n*-хлордитиобензойной кислоты, как и в случае *n*-метилдитиобензойной кислоты [2], устойчивость молекулярной формы реагента (НА) в водно-этанольном растворе достаточна для проведения измерений только при концентрациях этанола, не ниже 20%. Точная экстраполяция полученных результатов до нулевой концентрации этанола практически невозможна.

Дитиобензойная кислота в водно-этанольных растворах более устойчива. Определение ее константы диссоциации возможно до 5% концентрации этанола в растворе. В области 5—15% концентрации этанола кривая зависимости  $pK_{\text{дисс}}$  от процентной концентрации этанола в растворе имеет почти горизонтальный участок, что делает возможной достаточно точную экстраполяцию до нулевой концентрации этанола. Найденное таким образом значение  $pK_{\text{дисс}}$  дитиобензойной кислоты равно  $1,92 \pm 0,06$ .

Измерения экстинкций водно-этанольных растворов дитиобензойной кислоты проведены на спектрофотометре СФ-4А при длинах волн, соответствующих второму максимуму поглощения анионных форм реагентов (А<sup>-</sup>). Результаты подчеркнуты статистической обработке с использованием критерия Стьюдента при надежности 0,95; каждый результат вычислен из 7—8 экспериментальных данных. Найденные значения  $pK_{\text{дисс}}$  приведены в таблице 3.

Очень приблизительной графической экстраполяцией (параллельно кривой дитиобензойной кислоты) найдено ориентировочное значение  $rK_{\text{дисс}}$  *n*-хлордитиобензойной кислоты (1,7) и несколько уточнено приведенное в статье [2] значение  $rK_{\text{дисс}}$  *n*-метилдитиобензойной кислоты (2,3).

Таблица 3

Средние значения $rK_{\text{дисс}}$ дитиобензойной (А) и <i>n</i> -хлордитиобензойной (Б) кислот в водно-этанольных растворах		
Этанол (%)	$rK_{\text{дисс}}$	
	А	Б
5	$1,92 \pm 0,04$	—
10	$1,94 \pm 0,05$	—
15	$2,01 \pm 0,04$	—
20	$2,05 \pm 0,06$	$1,79 \pm 0,14$
30	$2,34 \pm 0,03$	$1,99 \pm 0,06$
40	$2,75 \pm 0,05$	$2,25 \pm 0,08$
50	$3,07 \pm 0,04$	$2,54 \pm 0,10$

Таблица 4

Значения  $rK_{\text{распр}}$   
дитиобензойной кислоты  
в системах «органический  
растворитель — вода»

Растворитель	$rK_{\text{распр}}$
<i>n</i> -Гептан	-3,20
Толуол	-3,94
Четыреххлор- углерод	-4,08
Хлороформ	-4,24
1,2-Дихлорэтан	-4,29
Изоамиловый спирт	-2,77

### Константы распределения

Найденные точные значения  $rK_{\text{реэктр}}$  и  $rK_{\text{дисс}}$  в случае дитиобензойной кислоты дают возможность вычислить  $rK_{\text{распр}}$  по формуле  $rK_{\text{распр}} = rK_{\text{дисс}} - rK_{\text{реэктр}}$ .

Вычисленные значения  $rK_{\text{распр}}$  представлены в таблице 4.

Приведенные значения  $rK_{\text{распр}}$  показывают, что растворимость дитиобензойной кислоты в органических растворителях от  $10^{2,77}$  до  $10^{4,29}$  раз выше, чем в воде.

Значения  $rK_{\text{распр}}$  *n*-хлордитиобензойной кислоты могут быть вычислены только ориентировочно. Они находятся в пределах от -2,0 до -4,9.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Золотов. Экстракция внутрикомплексных соединений. М., Наука, 1968.
2. Я. П. Скривелис, Э. Ю. Янсон, Р. С. Лаздинь. Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1967, 88, 63. 3. Г. П. Рудзит. Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1967, 88, 113. 4. Я. П. Скривелис, Э. Ю. Янсон, Ю. А. Банковский. Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1967, 88, 107.

### INVESTIGATION OF THE DITHIOBENZOIC ACID AND ITS DERIVATIVES

V. Determination of reextraction constants, dissociation constants and distribution constants of dithiobenzoic and *p*-chlorodithiobenzoic acids

J. Skrīvelis, E. Jānsone, A. Ābeltiņa, R. Lazdiņa

### SUMMARY

1. Absorption spectra of solutions of dithiobenzoic and *p*-chlorodithiobenzoic acid in 6 organic solvents and absorption spectra of dithiobenzoate-ion and *p*-chlorodithiobenzoate-ion in alkaline aqueous solutions have been

taken. Molar coefficients of extinction, corresponding to absorption maximums, have been determined.

2. Reextraction constants of dithiobenzoic and *p*-chlorodithiobenzoic acids have been determined spectrophotometrically for 6 systems «organic solvent — water».

3. Dissociation constant of dithiobenzoic acid has been determined ( $pK_{\text{diss}} = 1,92 \pm 0,06$ ). For this purpose the spectrophotometrical method has been used in the water-ethanol medium with extrapolation of the results to zero concentration of ethanol. The value of dissociation constant of *p*-chlorodithiobenzoic acid has been determined by this method only approximately ( $pK_{\text{diss}} \approx 1,7$ ).

4. Distribution constants of dithiobenzoic acid have been calculated from the obtained values of dissociation and reextraction constants for 6 systems «organic solvent — water».



УДК 543.70+541.49

Я. П. Скriverелис, Э. Ю. Янсон, С. В. Скriverеле, И. А. Ауце

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДИТИОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ

### VI. ДИТИОБЕНЗОАТЫ, *p*-МЕТИЛДИТИОБЕНЗОАТЫ И *p*-ХЛОРДИТИОБЕНЗОАТЫ ЖЕЛЕЗА (III) И КОБАЛЬТА (II)

Поступило 7 VII 1969

Определены составы внутрикомплексных соединений, образуемых ионами железа (III) и кобальта (II) с дитиобензойной, *p*-метилдитиобензойной и *p*-хлордитиобензойной кислотами, исследованы спектры поглощения и определены молярные коэффициенты погашения этих соединений. Установлено, что механизм комплексообразования зависит от pH среды.

Дитиобензойная кислота образует с ионами  $Fe^{3+}$  и  $Co^{2+}$  интенсивно окрашенные внутрикомплексные соединения ( $Fe^{3+}$  — зеленого, а  $Co^{2+}$  — бурого цвета), практически нерастворимые в воде, но хорошо экстрагируемые органическими растворителями [1]. Аналогичные соединения образуют и производные дитиобензойной кислоты — *p*-метилдитиобензойная и *p*-хлордитиобензойная кислоты. Подробное изучение механизма реакций и свойств образующихся внутрикомплексных соединений проведено с целью выяснить возможности разработки новых высокочувствительных методов экстракционно-фотометрического определения железа и кобальта, а также новых эффективных методов экстракционного разделения смесей ионов металлов. Кроме того, исследования в этой области представляют собой и чисто теоретический интерес.

В качестве реагентов в данной работе использованы тетраэтиламмониевые соли дитиобензойной, *p*-метилдитиобензойной и *p*-хлордитиобензойной кислот, синтезированные и очищенные по ранее разработанной методике [2].

Из предварительных исследований известно, что дитиобензоат железа хорошо экстрагируется хлороформом из водных растворов в слабокислой среде, а дитиобензоат кобальта — в слабокислой и аммиачной среде [1]. С целью уточнения этих данных проведены измерения экстинкций хлороформных экстрактов внутрикомплексных соединений в зависимости от pH водной фазы. Полученные данные представлены на рис. 1 и 2. Соединения железа экстрагируются хлороформом в сравнительно узком интервале pH в слабокислой среде, а соединения кобальта — в слабокислой и основной среде с ярко выраженным минимумом экстракции при pH 12 и максимумом в среде 0,5—2 н. NaOH. Во всех случаях наблюдается некоторое изменение характера поглощения света при низких значениях pH. Эти изменения хорошо заметны при измерениях экстинкций с использованием разных светофильтров, а также при снятии спектров поглощения.

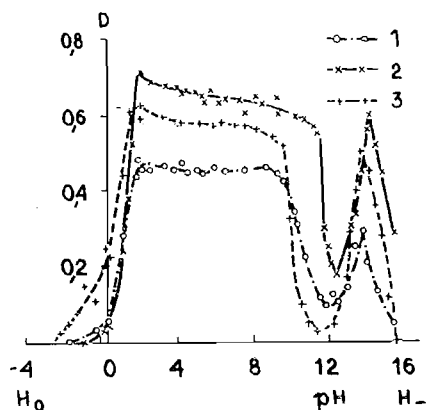


Рис. 1. Зависимость экстинкции хлороформных экстрактов внутрикомплексных соединений кобальта ( $c \approx 10^{-4}$  М,  $\lambda_{\text{макс}} = 400-413$  нм) от рН водной фазы. 1 — Дитиобензоат, 2 — *p*-метилдитиобензоат, 3 — *p*-хлордитиобензоат.

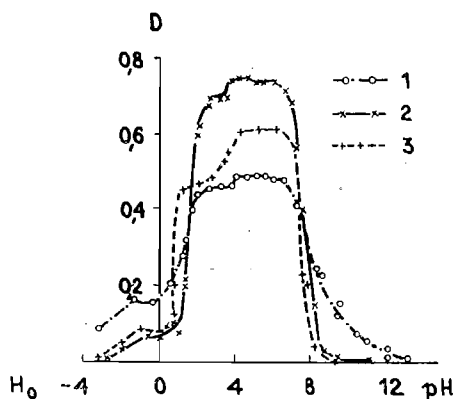


Рис. 2. Зависимость экстинкции хлороформных экстрактов внутрикомплексных соединений железа (III) ( $c \approx 10^{-4}$  М,  $\lambda_{\text{макс}} = 400-413$  нм) от рН водной фазы. 1 — Дитиобензоат, 2 — *p*-метилдитиобензоат, 3 — *p*-хлордитиобензоат.

Выяснить причины образования минимумов на кривых зависимости экстинкций хлороформных экстрактов от рН водной фазы авторам не удалось. Установлено только, что эти минимумы связаны с неполной экстракцией кобальта (образуется нерастворимый в органических растворителях осадок, содержащий кобальт) и что с обеих сторон минимума (как при более низких, так и при более высоких значениях рН) экстрагируется одно и то же соединение. Это подтверждается идентичностью спектров поглощения и одинаковыми результатами определения составов комплексов.

Методика определения зависимости экстинкций хлороформных экстрактов от рН водной фазы следующая. К 25 мл соответствующего буферного раствора ( $\text{HCl} - \text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{HCl} - \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  или  $\text{NaOH} - \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) или раствора  $\text{HCl}$  ( $\text{NaOH}$ ) прибавляют 1 мл  $10^{-2}$  М раствора реагента, 1 мл раствора соли металла, содержащего  $5 \cdot 10^{-4}$  г-ион/мл  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{Co}^{2+}$ ) и 5 мл хлороформа, встряхивают в течение 2 мин., потом отделяют хлороформный экстракт, фильтруют этот экстракт через комочек ваты и измеряют экстинкцию на фотометре ФЭК-Н-57 или ФЭК-56 в 5-мл кювете против экстракта холодного опыта. рН водного слоя после экстракции измеряют на рН-метре ЛПУ-01 или ЛПМ-60М.

Проведены также исследования с целью определить составы экстрагирующихся внутрикомплексных соединений, сняты их спектры поглощения и определены молярные коэффициенты погашения. Для определения состава применены методы изомолярных серий, молярных отношений и сдвига равновесия, а также определены функции  $\bar{n}$  [3] и  $n^*$  [4].

Результаты исследования молярных отношений (рис. 3), изомолярной серии (рис. 4) и определения функции  $\bar{n}$  (рис. 3) показывают, что в слабоосновной среде  $\text{Co}^{2+}$  реагирует с лигандами (дитиобензоат- и *p*-метилдитиобензоат-ионами) в отношении  $\text{Co} : L = 1 : 3$  и образует весьма прочные комплексные соединения (область насыщения на кривой молярных отношений начинается уже при отношении  $\text{Co} : L$  от 1 : 3 до 1 : 4). Спектры поглощения этих соединений изображены на рис. 5 и 7. Такие же соединения существуют также и в области молярных отношений, соответствующих избытку металла. Это доказано результатами косвенного определения функции  $n^*$  (таблица 1) и полной идентичностью

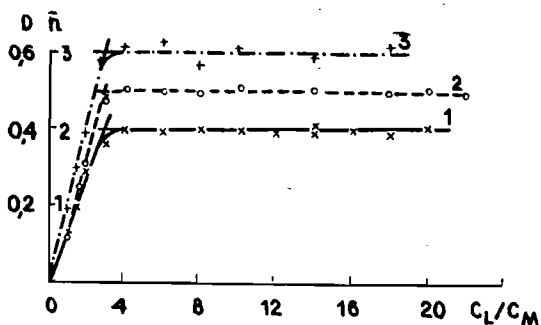


Рис. 3. Серии молярных отношений и функция образования внутрикомплексных соединений кобальта. Молярные отношения ( $l=0,5$  см,  $c_M \approx 10^{-4}$  г-ион/л,  $\lambda_{\max} = 413$  нм): 1 — дитиобензоат (pH 7,6), 2 — *n*-метилдитиобензоат (pH 8,2), 3 — Функция образования *n*-метилдитиобензоата кобальта (pH 8,2).

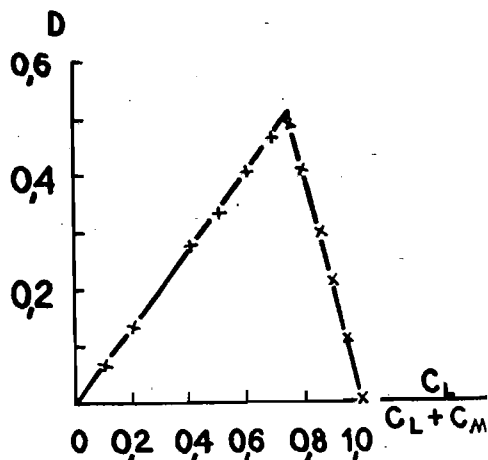


Рис. 4. Изомолярная серия *n*-метилдитиобензоата кобальта (pH 8,2,  $c_L + c_M = 10^{-2}$  г-ион/л,  $l=0,1$  см,  $\lambda_{\max} = 413$  нм).

Таблица 1

Результаты определения функции  $n^*$  для дитиобензоата и *n*-метилдитиобензоата кобальта (II) косвенным методом из данных серий молярных отношений и значений функции  $\bar{n}$ , полученных соответственно при pH 7,6 и 8,2

$c_L/c_{Co}$	Дитиобензоат			<i>n</i> -Метилдитиобензоат		
	$c_{Co}-[Co^{2+}]$	$\bar{n}$	$n^*$	$c_{Co}-[Co^{2+}]$	$\bar{n}$	$n^*$
1,0	0,318	1,00	3,14	0,332	0,94	2,83
1,5	0,484	1,50	3,10	0,484	1,48	3,06
2,0	0,720	1,94	2,70	0,624	1,97	3,16
3,0	0,906	2,94	3,24	0,936	2,94	3,14

спектров поглощения, снятых при избытке лиганда и при избытке металла.

Существование тех же соединений доказано также и в области максимумов экстракции в сильнощелочной среде. Спектры поглощения, снятые в этой области, полностью идентичны спектрам поглощения, снятым в слабоосновной среде, а результаты определения функции  $n^*$  дают значения, близкие к  $n^*=3$  (таблица 2).

В кислой среде (pH 2—4) кобальт образует комплексные соединения другого типа. Серии молярных отношений в этом случае не дают определенных результатов (рис. 6), что можно объяснить существованием нескольких соединений и их недостаточной устойчивостью в данных условиях. Серия молярных отношений *n*-метилдитиобензоата кобальта при pH 2,56 имеет ясно выраженный двухступенчатый характер, что является доказательством существования не менее двух соединений. В серии молярных отношений *n*-хлордитиобензоата кобальта ступеньки не различимы, они, по-видимому, сливаются вместе. Результаты определения функции  $\bar{n}$  в области насыщения близки к  $\bar{n}=4$ , в случае *n*-метилдитио-

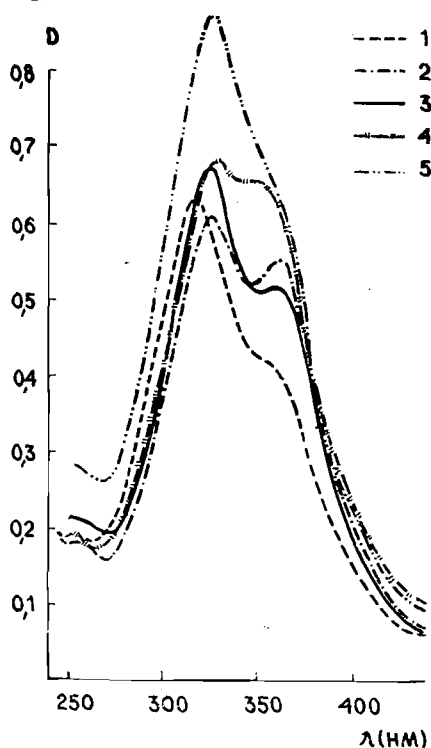


Рис. 5. УФ спектры поглощения хлороформных экстрактов внутрикомплексных соединений кобальта ( $c \approx 10^{-5}$  M,  $l = 1$  см,  $c_L/c_M = 20$ ). 1 — Дитиобензоат (pH 7,6), 2 — *n*-метилдитиобензоат (pH 8,2), 3 — *n*-хлордитиобензоат (pH 8,2), 4 — *n*-метилдитиобензоат (pH 2,0), 5 — *n*-хлордитиобензоат (pH 1,5).

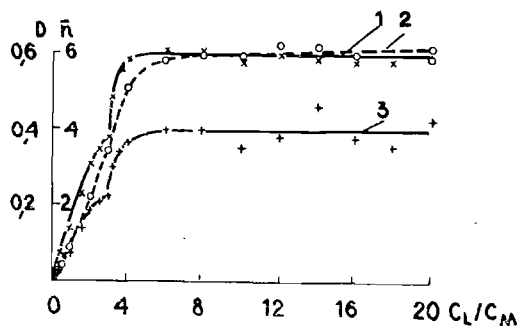


Рис. 6. Серии молярных отношений и функция образования внутрикомплексных соединений кобальта в кислой среде. Молярные отношения ( $\lambda_{\text{макс}} = 413$  нм,  $l = 0,5$  см,  $c_M \approx 10^{-4}$  г-ион/л): 1 — *n*-метилдитиобензоат (pH 2,56), 2 — *n*-хлордитиобензоат (pH 1,60), 3 — Функция образования *n*-метилдитиобензоата кобальта (pH 2,56).

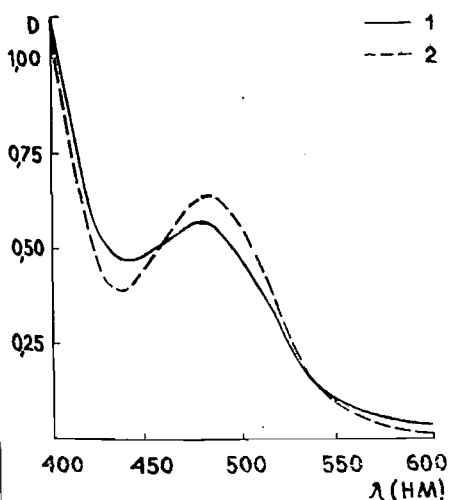


Рис. 7. Спектры поглощения хлороформных экстрактов *n*-метилдитиобензоата кобальта ( $c \approx 5 \cdot 10^{-5}$  M,  $l = 1$  см) в видимой области: 1 — pH 2,0; 2 — pH 8,2.

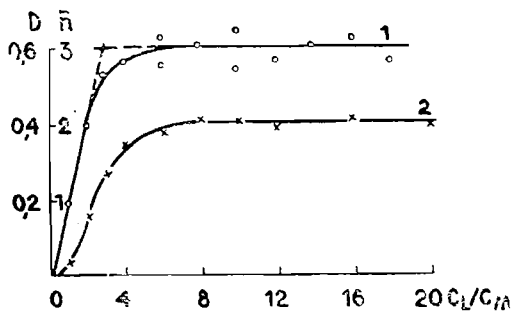


Рис. 8. Серии молярных отношений и функция образования *n*-метилдитиобензоата железа (III) (pH 4,6). 1 — Функция образования, 2 — молярные отношения ( $\lambda_{\text{макс}} = 610$  нм,  $l = 0,5$  см,  $c_M = 10^{-4}$  г-ион/л).

Таблица 2

Результаты определения функции  $n^*$  для *n*-метилдितिobenзоата кобальта (II) в сильнощелочной среде

$c_L/c_{Co}$	Косвенный метод			Прямой метод			
	$c_{Co}-[Co^{2+}]$	$\bar{n}$	$n^*$	$[Co^{2+}]$	$c_{Co}-[Co^{2+}]$	$\bar{n}$	$n^*$
20	1,00	2,5	2,5	0,079	0,92	2,5	2,7
16	0,75	2,3	3,1	0,14	0,86	2,3	2,7
10	0,92	3,1	3,4	0,10	0,90	3,1	3,4
8	0,75	2,5	3,3	0,22	0,78	2,5	3,2
24	0,95	2,3	2,4	—	—	—	—
12	0,72	2,2	3,0	—	—	—	—
6	0,45	1,2	2,7	—	—	—	—

Таблица 3

Результаты косвенного определения функции  $n^*$  для *n*-метилдितिobenзоата кобальта в кислой среде (рН 2,56)

$c_L/c_{Co}$	$c_{Co}-[Co^{2+}]$	$\bar{n}$	$n^*$
0,5	0,137	0,42	3,06
1,0	0,270	0,49	2,92
1,5	0,450	1,38	3,07
2,0	0,608	1,82	3,00
2,5	0,696	2,11	3,03
3,0	0,760	2,28	3,00

бензоата; и к  $\bar{n}=5$ , в случае *n*-хлордितिobenзоата кобальта. Таковы, наверно, максимальные координационные числа кобальта в данных условиях. В случае дितिobenзоата кобальта при рН 3,56 получены значения  $\bar{n}=4,1-5,0$ , а *n*-метилдितिobenзоат кобальта при рН 4,10 дает значения  $\bar{n}$ , колеблющиеся около 3,6 (последний случай можно объяснить переходом от  $\bar{n}=4$  к  $\bar{n}=3$  при возрастании рН).

В случае *n*-метилдितिobenзоата кобальта при рН 2,56 косвенным определением функции  $n^*$  (таблица 3) доказано, что первая ступенька на кривой молярных отношений соответствует отношениям  $Co:L=1:3$ .

Из всего вышезложенного авторы делают вывод, что при низких значениях рН в условиях избытка кобальта существует комплексное соединение  $Co:L=1:3$ , которое при избытке лиганда переходит в соединения с более высокими координационными числами (4 и 5). Это хорошо согласуется также и со спектрами поглощения экстрактов, показанными на рис. 5 и 7. В кислой среде при избытке лиганда исчезает (в случае *n*-хлордितिobenзоата) или значительно уменьшается (в случае *n*-метилдितिobenзоата) второй максимум в УФ области (при 360 нм) и значительно изменяется максимум в видимой области. При избытке кобальта максимум в видимой области получается такой же, как в слабоосновной среде, составы образующихся соединений одинаковы ( $Co:L=1:3$ ), но иной вид второго максимума в УФ области все-таки указывает на образование соединения, отличающегося, наверно, по строению от соединения аналогичного состава, существующего в основной среде.

Как показывают результаты определения функции  $\bar{n}$  (рис. 8), железо (III) в слабокислой среде (рН 3,5—6,0) образует внутрикомплексные соединения состава  $Fe:L=1:3$ . Серии молярных отношений достигают области насыщения только при значительных избытках лиганда, что де-

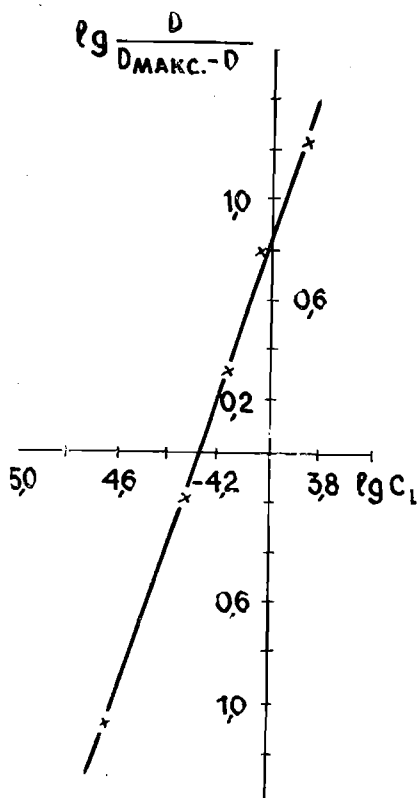


Рис. 9. Определение состава *n*-метилдитиобензоата железа методом сдвига равновесия (условия см. в подписи к рис. 8).

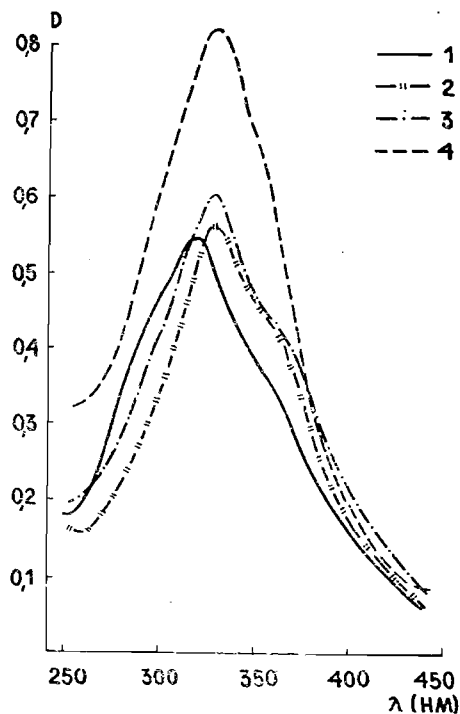


Рис. 10. УФ спектры поглощения хлороформных экстрактов внутрикомплексных соединений железа (III) ( $c \approx 10^{-5}$  М,  $l = 1$  см,  $c_L/c_M = 20$ ). 1 — Дитиобензоат (рН 4,6), 2 — *n*-метилдитиобензоат (рН 4,6), 3 — *n*-хлордитиобензоат (рН 5,5), 4 — *n*-хлордитиобензоат (рН 1,7).

лает невозможным определение отношений реагирующих компонентов по перелому кривой молярных отношений (рис. 8). Но применение метода сдвига равновесия в случае *n*-метилдитиобензоата железа (рис. 9) подтверждает состав 1:3. Это соединение, по видимому, значительно менее устойчиво, чем соответствующее комплексное соединение кобальта.

Результаты прямого определения функции  $n^*$  (таблица 4) и полная идентичность спектров поглощения показывает, что в условиях избытка железа существует то же соединение, что в условиях избытка лиганда.

При более низких значениях рН УФ и видимые спектры поглощения имеют несколько другой вид (рис. 10, 11), что ука-

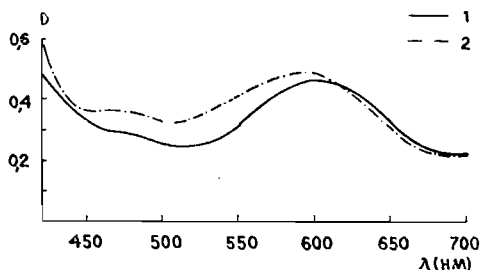


Рис. 11. Спектры поглощения хлороформных экстрактов *n*-хлордитиобензоата железа (III) ( $c \approx 5 \cdot 10^{-5}$  М,  $l = 1$  см) в видимой области. 1 — рН 5,5, 2 — рН 1,7.

Таблица 4

Результаты прямого определения функции  $n^*$  для *p*-метилдитиобензоата железа (III) при pH 5,10

$c_L/c_{Fe}$	$[Fe^{3+}]$	$c_{Fe} - [Fe^{3+}]$	$\bar{n}$	$n^*$
1	0,750	0,280	0,87	3,11
2	0,49	0,571	1,91	3,35
3	0,165	0,835	2,92	3,49
4	0,050	0,980	3,24	3,31

зывает на образование соединений другого состава или строения. Попытки найти этот состав определением функции  $\bar{n}$  дали несколько менее ясные результаты, чем в случае кобальта. Все-таки видно, что значения  $\bar{n}$  стремятся к  $n=4$ . Подтвердить этот результат другим методом оказалось невозможным, наверно потому, что при меньших избытках лиганда и при избытке железа образуется другое соединение с меньшим координационным числом. Были сделаны попытки определить состав комплексного соединения, существующего в условиях избытка железа и небольшого избытка лиганда при помощи прямого определения функции  $n^*$ , но полученные результаты весьма сомнительны ( $n^*=4,2-4,8$ ).

Проверена также устойчивость экстрактов внутрикомплексных соединений железа (III) и кобальта (II), полученных в районах существования соединений с составом 1 : 3, к действию растворов NaOH и HCl различной концентрации. Установлено, что как соединения железа, так и соединения кобальта выдерживают без всяких изменений обработку путем 2—3 минутного встряхивания с растворами NaOH и HCl в пределах концентрации от 6 н. NaOH до 6 н. HCl; рекстракция железа или кобальта оказалась практически невозможной.

Определение молярных коэффициентов погашения было проведено в интервалах значений pH, при которых существуют комплексные соединения состава 1 : 3, при длинах волн, соответствующих максимумам поглощения этих соединений. Полученные результаты подвергнуты статистической обработке аналогично [5] и приведены в таблице 5.

Таблица 5

Средние значения молярных коэффициентов погашения дитиобензоатов, *p*-метилдитиобензоатов и *p*-хлордитиобензоатов железа (III) и кобальта (II)

Комплексное соединение	$\lambda_1$ (нм)	$\epsilon_1$	$\lambda_2$ (нм)	$\epsilon_2$	$\lambda_3$ (нм)	$\epsilon_3$
Кобальта дитиобензоат <i>p</i> -метилдитиобензоат <i>p</i> -хлордитиобензоат	317	$63700 \pm 1000$	—	—	484	$9070 \pm 70$
	325	$56200 \pm 1300$	360	$53700 \pm 800$	484	$11300 \pm 80$
	324	$63190 \pm 2400$	360	$53200 \pm 2600$	488	$10700 \pm 500$
Железа дитиобензоат <i>p</i> -метилдитиобензоат <i>p</i> -хлордитиобензоат	318	$52200 \pm 1600$	—	—	594	$7930 \pm 50$
	329	$60600 \pm 900$	—	—	598	$8470 \pm 60$
	328	$63100 \pm 1200$	—	—	606	$5890 \pm 80$

Методика определения молярных коэффициентов погашения аналогична [5]. К 10 мл буферного раствора (насыщенного хлороформом) прибавляют 1 мл  $10^{-2}$  М раствора реагента, 1 мл  $5 \cdot 10^{-4}$  М раствора соли металла и 10 мл хлороформа (насыщенного водой), экстрагируют 3 мин., если необходимо, реэкстрагируют избыток реагента 10 мл 0,1 н. раствора NaOH (насыщенного хлороформом) и измеряют экстинкцию экстракта на спектрофотометре СФ-4А в 1 см кварцевых кюветах против экстракта холостого опыта при длине волны, соответствующей максимуму поглощения комплексного соединения. При измерении в УФ области спектра полученные экстракты перед измерением разбавлены в 5 раз хлороформом.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Ю. Янсон, Я. П. Скривелис, Ю. А. Банковский. Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1964, 57, 59. 2. Я. П. Скривелис, Э. Ю. Янсон, Ю. А. Банковский. Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1967, 88, 107. 3. Я. П. Скривелис, Э. Ю. Янсон, А. О. Абелтынь, Р. С. Лаздынь. Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки, (химия), 1967, 88, 69. 4. Я. П. Скривелис, Э. Ю. Янсон, С. А. Озола, Л. В. Гуськова, С. В. Скривеле. Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1970, 117, 84. 5. Я. П. Скривелис, Э. Ю. Янсон, А. О. Абелтынь, Р. С. Лаздынь. Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1970, 117, 71.

#### INVESTIGATION OF THE DITHIOBENZOIC ACID AND ITS DERIVATIVES

#### VI. Dithiobenzoates, p-methyldithiobenzoates and p-chlorodithiobenzoates of iron (III) and cobalt (II)

J. Skrivelis, E. Jansons, S. Skrivele, I. Auce

#### SUMMARY

The compositions of chelate compounds, formed by  $Fe^{3+}$  and  $Co^{2+}$  ions with dithiobenzoic, p-methyldithiobenzoic and p-chlorodithiobenzoic acids, have been determined, the absorption spectra of these compounds have been taken, and the molar coefficients of extinction, corresponding to absorption maximums of these compounds, have been determined. The mechanism of the formation of chelate compounds depends on pH values of aqueous layer — at low pH values the coordination number of metal ion is increased.



УДК 543.70+541.49

Я. П. Скривелис, Э. Ю. Янсон, С. А. Озола, Л. В. Гуськова,  
С. В. Скривеле

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДИТИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ

### VII. ПРИМЕНЕНИЕ ФУНКЦИИ $n^*$ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДИТИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ

Поступило 7 VII 1969

Предложены прямой и косвенный методы определения функции  $n^*$ . Эти методы могут быть применены для исследований в области химии внутрикомплексных соединений, конкретно для нахождения составов комплексных соединений, существующих в условиях избытка ионов металла или небольшого избытка лиганда, т. е., в условиях неполного связывания ионов металла в виде комплексного соединения.

При исследовании комплексообразования часто применяются различные методы определения состава образующихся комплексных соединений, в том числе методы определения функции  $\bar{n}$ . Функция  $\bar{n}$  (функция образования, функция Бьеррума) представляет собой среднее число связанных в комплекс лигандов, приходящихся на каждый ион металла независимо от того, является ли этот ион металла свободным или связанным в комплекс.

$$\bar{n} = \frac{c_L - [L]}{c_M} \quad (1)$$

Удобный и надежный метод определения функции  $\bar{n}$  был разработан нами для исследования дитибензойной кислоты и ее производных [1]. Он основан на прямом фотометрическом измерении концентрации свободных лигандов  $[L]$  в водной фазе и дает возможность определять составы комплексов в условиях, когда практически все ионы металла связаны в комплекс, т. е.,  $c_M - [M] = c_M$ . Это соответствует области насыщения на кривой молярных отношений. При небольшом избытке лиганда или при избытке ионов металла часть ионов металла остается свободной и функция  $\bar{n}$  уже не соответствует составу комплекса.

Функция  $n^*$ , предложенная И. Леденом [2], представляет собой среднее число связанных в комплекс лигандов, приходящихся на один ион металла, связанный в комплекс.

$$n^* = \frac{c_L - [L]}{c_M - [M]} \quad (2)$$

Так как в знаменателе вместо общей концентрации ионов металла  $c_M$  стоит связанная в комплекс концентрация  $c_M - [M]$ , то функция  $n^*$  успешно может быть применена для определения составов комплексов,

существующих в растворах в присутствии свободных ионов металла. В области насыщения кривой молярных отношений функция  $n^*$  переходит в функцию  $\bar{n}$ .

Для вычисления функции  $n^*$  должны быть известны значения функции  $\bar{n}$  и соответствующие им свободные ( $[M]$ ) или связанные в комплекс ( $c_M - [M]$ ) концентрации ионов металла. Если, согласно [1], при вычислении функции  $\bar{n}$  пользуются относительными значениями концентраций (принимая, что  $c_M = 1$ ), функцию  $n^*$  можно вычислять по формуле

$$n^* = \frac{\bar{n}}{1 - [M]}. \quad (3)$$

Авторами данной статьи разработаны два метода определения функции  $n^*$ : прямой и косвенный методы.

Прямой метод является более общим, но, к сожалению, и более трудоемким. Он применим даже в случаях, когда в системе образуется несколько комплексных соединений, области существования которых перекрываются. По этому методу получены хорошие результаты при исследовании комплексов кобальта и трехвалентного железа [3], цинка и кадмия [4], меди, ванадия и других металлов. В этом случае необходимо экспериментально (фотометрическим, полярографическим или др. методами) определить концентрацию свободных ионов металла,

оставшихся в водной фазе после экстракции комплексного соединения. Эту концентрацию можно определять, например, прибавлением к водному слою, оставшемуся после первой экстракции, достаточного избытка реагента (соответствующему области насыщения на кривой молярных отношений), экстракцией образовавшегося комплексного соединения и измерением экстинкции экстракта  $D'$ . Относительную концентрацию ионов металла при этом находят делением найденной экстинкции  $D'$  на максимальное значение экстинкции  $D'_{\max}$ . Последнее может быть найдено графической экстраполяцией результатов в системе координат «молярные отношения ( $c_L/c_M$ ) при первой экстракции — экстинкция ( $D'$ ) второго экстракта» на нулевое значение  $c_L/c_M$  при первой экстракции (рис. 1). Величину  $D'_{\max}$  иногда можно также найти путем измерения экстинкции второго экстракта, полученного в условиях, когда первая экстракция была проведена без предварительного добавления реагента ( $c_L/c_M = 0$ ).

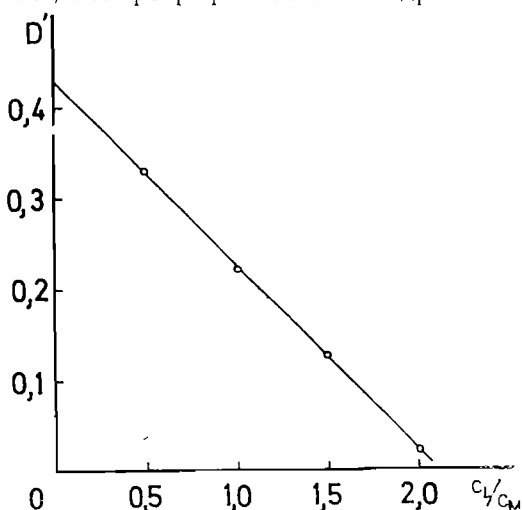


Рис. 1. График для нахождения значения  $D'_{\max}$  путем экстраполяции в случае  $n$ -метильтиобензоата меди.

ординат «молярные отношения ( $c_L/c_M$ ) при первой экстракции — экстинкция ( $D'$ ) второго экстракта» на нулевое значение  $c_L/c_M$  при первой экстракции (рис. 1). Величину  $D'_{\max}$  иногда можно также найти путем измерения экстинкции второго экстракта, полученного в условиях, когда первая экстракция была проведена без предварительного добавления реагента ( $c_L/c_M = 0$ ).

$$[M] = \frac{D'}{D'_{\max}}. \quad (4)$$

Найденные таким образом значения относительной концентрации  $[M]$  используют для вычисления функции  $n^*$  по формуле (3).

Косвенный метод определения функции  $n^*$  может быть применен лишь тогда, когда в системе существует только один комплекс (кобальт в слабоосновной и щелочной среде [3]) или если в области существования каждого комплекса имеется район насыщения, потому что необходимо знать максимальное значение экстинкции  $D_{\text{макс}}$ , соответствующее условиям, когда все ионы металла связаны в виде данного комплекса. Концентрацию связанных в комплекс ионов металла  $c_M - [M]$  находят по данным серии молярных отношений ( $D = f(c_L/c_M)$ ) делением найденного значения экстинкции  $D$  на максимальное значение экстинкции  $D_{\text{макс}}$ .

$$c_M - [M] = \frac{D}{D_{\text{макс}}}. \quad (5)$$

Для нахождения  $D$  используют такую область молярных отношений, в которой еще существуют свободные ионы металла, а  $D_{\text{макс}}$  соответствует области насыщения. Функцию  $n^*$  вычисляют по формуле (2).

В качестве примера применения изложенных выше методов определения функции  $n^*$  приведены результаты, полученные при исследовании  $n$ -метилдитиобензоата меди в кислой среде. Другие примеры см. в [3] и [4].

Т а б л и ц а 1

Результаты определения функции  $n^*$  для  $n$ -метилдитиобензоата меди (II) в кислой среде (рН 1,1) прямым и косвенным методом.  $D'_{\text{макс}} = 0,430$  (рис. 1),  $D_{\text{макс}} = 0,505$

$c_L/c_M$	$\bar{n}$	Прямой метод				Косвенный метод		
		$D'$	$[M]$	$c_M - [M]$	$n^*$	$D$	$c_M - [M]$	$n^*$
0,5	0,45	0,332	0,772	0,228	1,97	0,108	0,214	2,10
1,0	0,92	0,221	0,515	0,485	1,89	0,234	0,464	1,98
1,5	1,40	0,128	0,298	0,702	2,00	0,390	0,772	1,82

Как видно из результатов, показанных в табл. 1,  $n$ -метилдитиобензоат меди в условиях существования в растворе свободных ионов меди (II) имеет состав  $\text{Cu} : L = 1 : 2$ .

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Я. П. Скривелис, Э. Ю. Янсон, А. О. Абелтынь, Р. С. Лаздынь. Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1967, 88, 69. 2. Г. Л. Шлефер. Комплексообразование в растворах. М. — Л., Химия, 1964. 3. Я. П. Скривелис, Э. Ю. Янсон, С. В. Скривелс, И. А. Ауце. Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1970, 117, 76. 4. Я. П. Скривелис, Э. Ю. Янсон, Л. В. Гуськова, А. О. Абелтынь. Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1970, 117, 88.

## INVESTIGATION OF THE DITHIOBENZOIC ACID AND ITS DERIVATIVES

VII. Use of the function  $n^*$  for the investigation of chelate compounds of the dithiobenzoic acid and its derivatives

J. Skrivēlis, E. Jansons, S. Ozola, L. Guskova, S. Skrivele

## SUMMARY

Two methods — direct and indirect method — have been elaborated for the determination of the function  $n^*$  (the medium number of combined in the complex compound ligands on each metal ion, combined in the com-

plex compound). These methods have been used for the determination of the composition of chelate compounds, formed in reactions of the dithiobenzoic acid and its derivatives with metal ions, especially under the conditions, when metal ions are not completely combined. Direct method depends on the determination of the concentration of spare metal ions in aqueous layer after the extraction of the chelate compound. Indirect method depends on the determination of the concentration of metal ions, combined in chelate compound, by measuring of the concentration of this compound in extract. Both methods inquire previous determination of the values of the Bjerrum's function.

Я. П. Скривелас, Э. Ю. Яксон, Л. В. Гуськова, А. О. Абелтынь

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДИТИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ

### VIII. ДИТИБЕНЗОАТЫ, *p*-МЕТИЛДИТИБЕНЗОАТЫ И *p*-ХЛОРДИТИБЕНЗОАТЫ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ ЦИНКА

Поступило 7 VII 1969

Фотометрическим методом исследованы реакции взаимодействия цинка, кадмия, ртути (II) и ртути (I) с дитибензойной, *p*-метилдитибензойной и *p*-хлордитибензойной кислотами. Установлено, что механизм этих реакций зависит от pH среды и молярных отношений металла и лиганда. Определены области существования и составы образующихся внутрикомплексных соединений и сняты их спектры поглощения.

В результате предварительных исследований [1] нами установлено, что ионы  $Zn^{2+}$  и  $Cd^{2+}$  образуют с дитибензойной кислотой осадки желтого цвета, которые хорошо экстрагируются органическими растворителями, в том числе хлороформом. В случае ионов  $Hg^{2+}$  и  $Hg_2^{2+}$  выпадают осадки бледножелтого цвета и их экстрагируемость несколько хуже. В данной работе проведено более подробное изучение взаимодействия перечисленных выше ионов с дитибензойной кислотой и ее производными — *p*-метилдитибензойной и *p*-хлордитибензойной кислотами.

Проведены исследования зависимости экстинкции хлороформных экстрактов образовавшихся внутрикомплексных соединений от pH водной фазы по методике, приведенной в статье [2]. Полученные результаты показывают, что соединения цинка экстрагируются в весьма узких интервалах pH (рис. 1), соединения кадмия — в значительно более широких интервалах pH в слабокислой и щелочной среде (рис. 2). Соединения ртути экстрагируются в очень широких интервалах pH (рис. 3), при этом характер кривых зависимости экстинкции экстракта от pH водной фазы, несомненно, указывает на существование двух различных соединений. Одно из них существует только в кислой среде (примерно до pH 5), а второе — в остальной области pH (при pH больше 5). На кривых зависимости экстинкции экстрактов внутрикомплексных соединений цинка и кадмия от pH водной фазы тоже заметно некоторое изменение поглощения в более кислой среде (pH 5—7 в случае цинка и pH 3—8 в случае кадмия), однако это явление выражено менее ярко, чем в случае соединений ртути.

При взаимодействии ионов  $Hg^{2+}$  и  $Hg_2^{2+}$  с дитибензоат-ионами и исследуемыми производными этих ионов получают совершенно одинаковые кривые зависимости экстинкции экстракта от pH водной фазы. Этот факт, а также идентичность спектров поглощения указывает на тождественность соединений, образованных ионами  $Hg^{2+}$  и  $Hg_2^{2+}$ .

Для выяснения вопроса о составе образующихся внутрикомплексных соединений в данной работе были использованы различные методы оп-

ределения состава комплексных соединений в сочетании с изучением их спектров поглощения.

В слабощелочной среде (при pH 7,3) цинк образует с дитиобензоатом малоустойчивое соединение состава 1 : 2. Этот состав установлен по результатам определения функции образования  $\bar{n}$  (рис. 4) и по изомолярной серии (рис. 5). Серия молярных отношений (рис. 6) не может быть использована для определения состава дитиобензоата цинка, потому что область насыщения достигается только при 12—15 кратном избытке лиганда. *n*-Метилдитиобензоат цинка при pH 8,1 значительно более устойчив. Как функция  $\bar{n}$  (рис. 4), так и серия молярных отношений

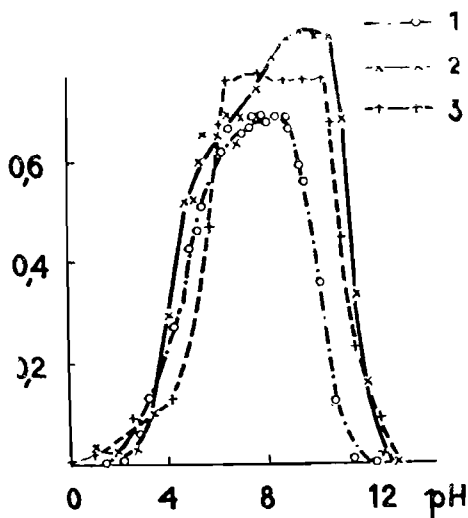


Рис. 1. Зависимость экстинкции хлороформных экстрактов внутрикомплексных соединений цинка ( $c \approx 10^{-4}$  M,  $\lambda_{\text{макс}} = 365$  нм) от pH водной фазы. 1 — Дитиобензоат; 2 — *n*-метилдитиобензоат; 3 — *n*-хлордитиобензоат.

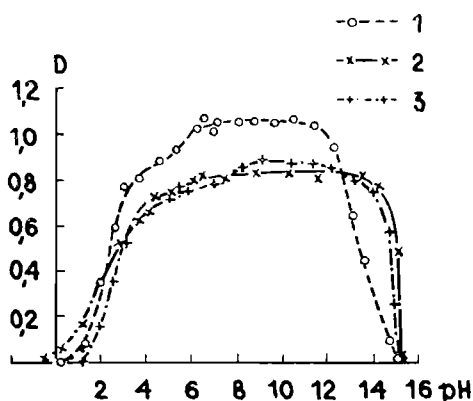


Рис. 2. Зависимость экстинкции хлороформных экстрактов внутрикомплексных соединений кадмия ( $c \approx 10^{-4}$  M,  $\lambda_{\text{макс}} = 365$  нм) от pH водной фазы: 1 — Дитиобензоат; 2 — *n*-метилдитиобензоат; 3 — *n*-хлордитиобензоат.

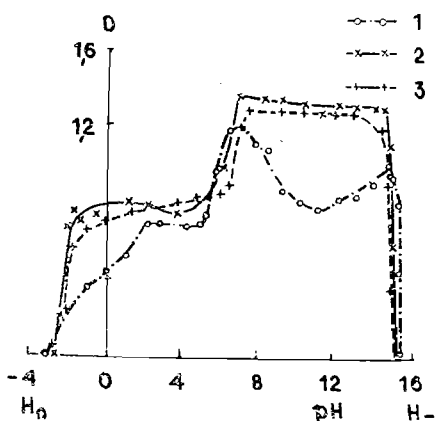


Рис. 3. Зависимость экстинкции хлороформных экстрактов внутрикомплексных соединений ртути (II) ( $c \approx 10^{-4}$  M,  $\lambda_{\text{макс}} = 365$  нм) от pH водной фазы. 1 — Дитиобензоат; 2 — *n*-метилдитиобензоат; 3 — *n*-хлордитиобензоат.

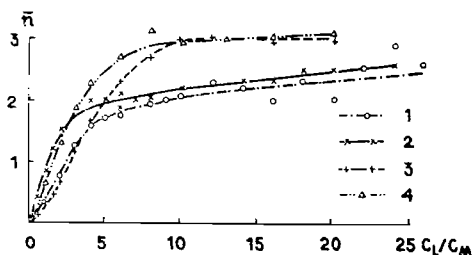


Рис. 4. Функции образования внутрикомплексных соединений цинка. 1 — Дитиобензоат (pH 7,3), 2 — *n*-метилдитиобензоат (pH 8,1), 3 — *n*-хлордитиобензоат (pH 9,2), 4 — *n*-хлордитиобензоат (pH 6,0).

(рис. 6) показывают, что образуется соединение состава 1:2. Но при увеличении избытка лиганда как в случае дитиобензоата, так и в случае *n*-метилдитиобензоата цинка, значения функции  $\bar{n}$  имеют тенденцию увеличиваться стремясь к значению  $\bar{n}=3$ . Это связано со значительным гипсохромным сдвигом максимумов поглощения в УФ области (рис. 7).

Следует полагать, что в области больших избытков лиганда соединение состава 1:2 переходит в соединение состава 1:3. В случае *n*-хлордитиобензоата цинка при pH 9,2 и pH 6,0 соединение состава 1:3 является доминирующим уже при 6–10 кратном из-

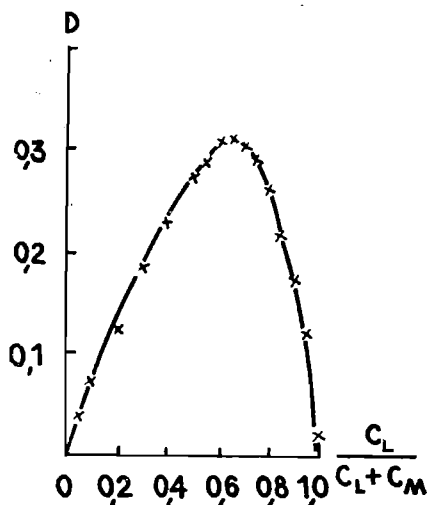


Рис. 5. Изомольярная серия дитиобензоата цинка (pH 7,9,  $c_L + c_M = 5 \cdot 10^{-3}$  г-ион/л,  $\lambda_{\text{макс}} = 413$  нм,  $l = 0,5$  см).

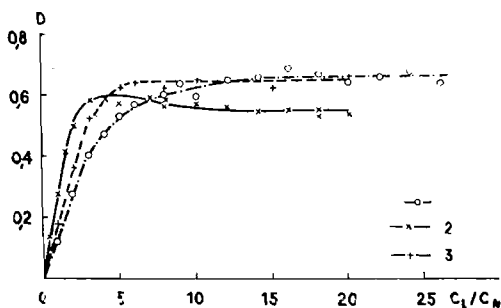


Рис. 6. Серии молярных отношений внутрикомплексных соединений цинка ( $\lambda_{\text{макс}} = 365$  нм,  $l = 0,5$  см,  $c_M \approx 10^{-4}$  г-ион/л). 1 — Дитиобензоат (pH 7,3); 2 — *n*-метилдитиобензоат (pH 8,0); 3 — *n*-хлордитиобензоат (pH 6,0).

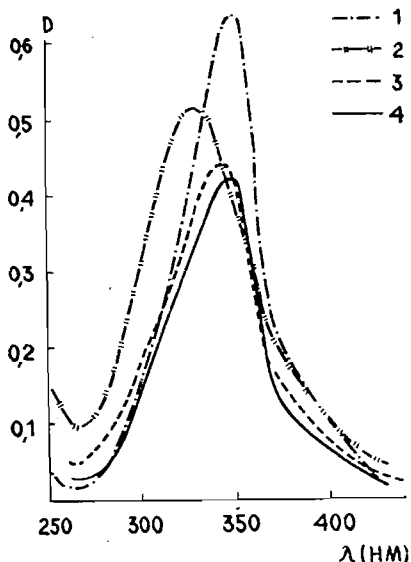


Рис. 7. УФ спектры поглощения хлороформенных экстрактов *n*-метилдитиобензоата цинка ( $c \approx 10^{-5}$  M,  $l = 1$  см); 1 — pH 8,2,  $c_L/c_M = 0,1$ ; 2 — pH 8,2,  $c_L/c_M = 40$ ; 3 — pH 6,0;  $c_L/c_M = 40$ ; 4 — pH 6,0,  $c_L/c_M = 0,1$ .

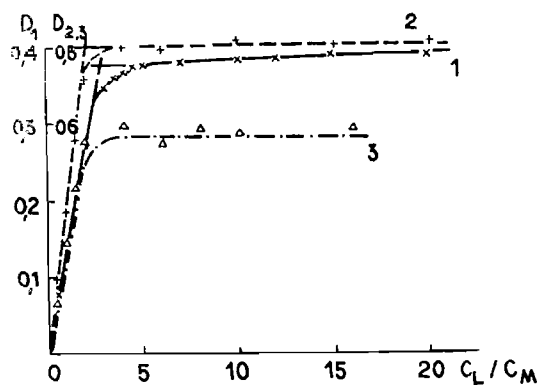


Рис. 8. Серии молярных отношений внутрикомплексных соединений кадмия ( $\lambda_{\text{макс}} = 365$  нм,  $l = 0,5$  см,  $c_M \approx 10^{-4}$  г-ион/л): 1 — Дитиобензоат (pH 9,2), 2 — *n*-метилдитиобензоат (pH 9,2), 3 — *n*-метилдитиобензоат (pH 4,0).

Таблица 1

Результаты прямого определения функции  $n^*$  для *p*-хлордитиобензоата цинка при pH 6,0 ( $D'_{\text{макс}} = 0,600$ )

$c_L/c_M$	$D'$	[M]	$c_M - [M]$	$\bar{n}$	$n^*$
0,5	0,510	0,850	0,150	0,31	2,06
1,0	0,401	0,619	0,331	0,65	1,96
1,5	0,318	0,530	0,110	0,95	2,02
2,0	0,202	0,337	0,663	1,27	1,92
3,0	0,078	0,130	0,870	1,83	2,10

бытке лиганда (об этом свидетельствуют значения функции  $n$ , показанные на рис. 4), а существование состава 1 : 2 доказано только методом прямого определения функции  $n^*$  [3] в условиях присутствия в растворе свободных ионов  $Zn^{2+}$  (табл. 1).

В слабкокислой среде (pH 5—7) существование комплексного соединения другого состава доказать не удалось, хотя на кривых зависимости экстинкции экстракта от pH водной фазы (рис. 1) ясно видна ступенька, а спектры поглощения, полученные в этой области pH, показывают значительно меньший гипсохромный сдвиг максимума при увеличении избытка лиганда, чем спектры, полученные в щелочной среде (рис. 7). Наверно, при избытке лиганда в слабкокислой среде образуются комплексные соединения другого строения, чем в щелочной среде.

Дитиобензоат и *p*-хлордитиобензоат кадмия в щелочной среде в присутствии избытка лигандов имеют состав 1 : 3 и являются прочными комплексными соединениями. Это установлено с помощью серий молярных отношений (рис. 8) и определением функции  $\bar{n}$  (рис. 9). *n*-Метилдитиобензоат кадмия как в щелочной (pH 9,2), так и в слабкокислой (pH 4,9) среде имеет состав 1 : 2, (рис. 8 и 9), который при 5—10 кратном избытке лиганда переходит в состав 1 : 3 (легче в щелочной среде). При изучении УФ спектров поглощения дитиобензоата кадмия (рис. 10) установлено, что в районе 2—5 кратного избытка лиганда наблюдается заметный гипсохромный сдвиг максимума и появление второго максимума при 360 нм. Гипсохромный сдвиг большого мак-

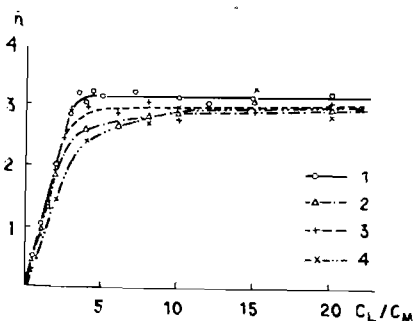


Рис. 9. Функции образования внутримолекулярных соединений кадмия: 1 — Дитиобензоат (pH 9,2); 2 — *n*-метилдитиобензоат (pH 9,2); 3 — *p*-хлордитиобензоат (pH 9,2); 4 — *n*-метилдитиобензоат (pH 4,9).

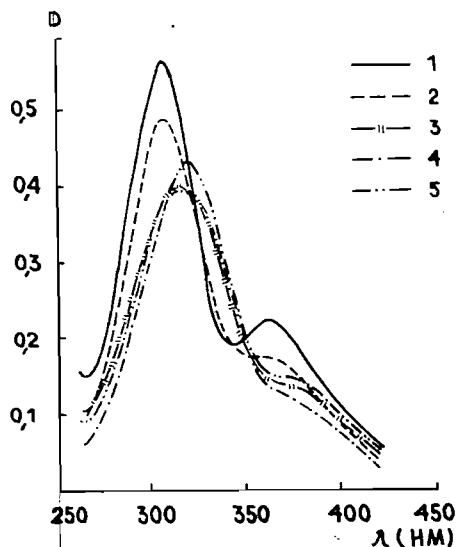


Рис. 10. УФ спектры поглощения хлороформных экстрактов дитиобензоата кадмия ( $c \approx 10^{-5}$  M,  $l = 1$  см, pH 9,2): 1 —  $c_L/c_M = 40$ ; 2 —  $c_L/c_M = 5$ ; 3 —  $c_L/c_M = 2$ ; 4 —  $c_L/c_M = 0,1$ ; 5 —  $c_L/c_M = 0,1$  (pH 4,9).



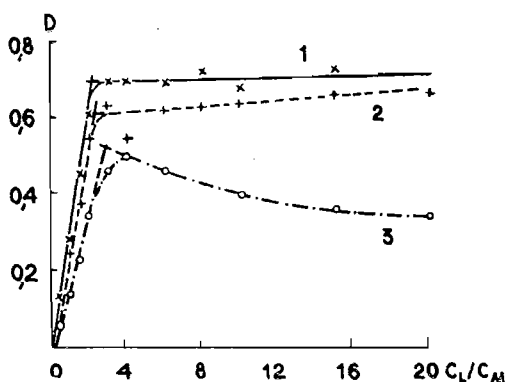


Рис. 11. Серии молярных отношений внутри-комплексных соединений ртути (II) ( $\lambda_{\text{макс}} = 365$  нм,  $l = 0,5$  см,  $c_M \approx 10^{-4}$  г-ион/л). 1 — *n*-Хлордितिобензоат (рН 9,2); 2 — *n*-метилдितिобензоат (рН 9,2) 3 — *n*-метилдितिобензоат (рН 1,1).

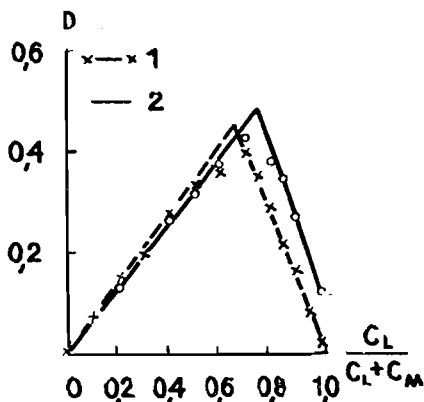


Рис. 12. Изомолярные серии: *n*-метилдितिобензоата ртути (II). ( $\lambda_{\text{макс}} = 365$  нм,  $l = 0,5$  см,  $c_L + c_M = 5 \cdot 10^{-3}$  г-ион/л). 1 — рН 9,2; 2 — рН 1,1.

сумма, как и в случае цинка, разумеется, связан с переходом от состава 1 : 2 к составу 1 : 3, а образование второго максимума объяснить изменением состава нельзя, потому что при 5 кратном избытке лиганда уже доминирует состав 1 : 3, а второй максимум только начинает появляться. Возникновение второго максимума, по-видимому, связано с какими-то изменениями в структуре комплексного соединения состава 1 : 3 с увеличением избытка лиганда.

В слабокислой среде (рН 4,9) с реэкстракцией избытка реагента полученные спектры дитиобензоата кадмия полностью аналогичны спектрам, полученным при рН 9,2. Но полученный спектр экстракта, не обработанного раствором NaOH для реэкстракции реагента в присутствии избытка ионов кадмия, имеет несколько другой вид (рис. 10). Следовательно, при реэкстракции избытка реагента получают такие же соединения, как в щелочной среде, но в экстрактах, не обработанных щелочью, возможно существование соединений другого строения. Так как избыток оставленного в хлороформном слое реагента сильно поглощает свет в УФ области и делает снятие спектра невозможным, исследование этих соединений весьма затруднено.

Таблица 2

Результаты косвенного определения функции  $n^*$  для *n*-метилдितिобензоата ( $D_{\text{макс}} = 0,550$ ) и *n*-хлордितिобензоата ( $D_{\text{макс}} = 0,700$ ) ртути при рН 9,2

$c_L/c_M$	D	$c_M - [M]$	$\bar{n}$	$n^*$
<i>n</i> -Метилдितिобензоат				
1,0	0,244	0,444	0,12	1,87
1,5	0,376	0,684	1,40	2,04
<i>n</i> -Хлордितिобензоат				
1,0	0,586	0,403	0,74	1,81
1,5	0,456	0,656	1,31	2,00
2,0	0,669	0,870	1,81	2,08

Ртуть (II) в щелочной среде (рН 9,2) образует с лигандами типа дитиобензоат-иона комплексные соединения состава 1:2. Это доказано исследованием серий молярных отношений (рис. 11) изомолярной серии (рис. 12) и определением функции  $\bar{n}$  (рис. 13). Как показывают результаты косвенного определения функции  $n^*$ , [3], приведенные в таблице 2, то же комплексное соединение состава 1:2 существует и в области избытка металла.

УФ спектры поглощения *n*-метилдитиобензоата ртути (II), полученные при рН 9,2 (рис. 14), показывают лишь еле заметный гипсохромный сдвиг при больших избытках лиганда, что может соответствовать образованию соединения состава 1:3. Прямым доказательством существования такого соединения в

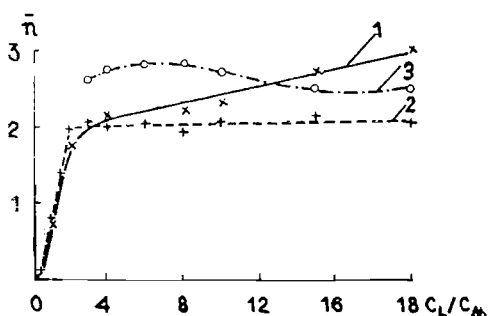


Рис. 13. Функции образования внутримолекулярных соединений ртути (II): 1 — *n*-хлордитиобензоат (рН 9,2); 2 — метилдитиобензоат (рН 9,2); 3 — *n*-метилдитиобензоат (рН 1,1).

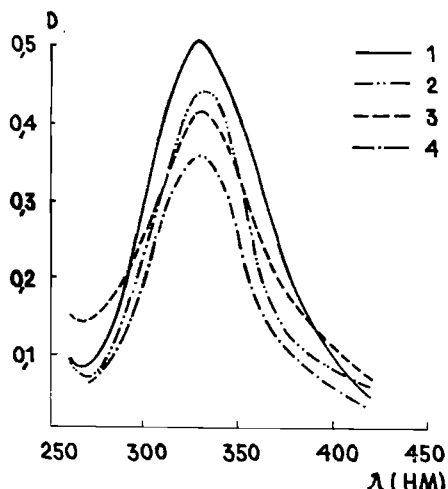


Рис. 14. УФ спектры поглощения хлорформенных экстрактов *n*-метилдитиобензоата ртути (II) ( $c \approx 10^{-5}$  M,  $l = 1$  см): 1 — рН 9,2,  $c_L/c_M = 40$ ; 2 — рН 1,1,  $c_L/c_M = 40$ ; 3 — рН 9,2,  $c_L/c_M = 0,1$ ; 4 — рН 1,1,  $c_L/c_M = 0,1$ .

случае *n*-хлордитиобензоата ртути (II) являются результаты определения функции  $\bar{n}$  (рис. 13).

Как показывает исследование серии молярных отношений (рис. 11), изомолярной серии (рис. 12) и определение функции  $\bar{n}$  (рис. 13), в кислой среде (в области, соответствующей ступеньке на кривой зависимости экстинкции экстракта комплексного соединения от рН водной фазы) существует комплексное соединение другого состава — 1:3. УФ спектр поглощения соединения заметно отличается от спектра поглощения соединения состава 1:2, полученного в щелочной среде (рис. 14). В условиях избытка металла здесь, по-видимому, существует другое соединение, определить состав которого пока не удалось. На это указывает также заметный гипсохромный сдвиг максимума поглощения при переходе от избытка лиганда (состав 1:3) к избытку металла при рН 1,1 (рис. 14).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Ю. Янсон, Я. П. Скривелис, Ю. А. Банковский. Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1964, 57, 59.
2. Я. П. Скривелис, Э. Ю. Янсон, С. В. Скривеле, И. А. Ауце. Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1970, 117, 76.
3. Я. П. Скривелис, Э. Ю. Янсон, С. А. Озола, Л. В. Гуськова, С. В. Скривеле. Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1970, 117, 84.

## INVESTIGATION OF THE DITHIOBENZOIC ACID AND ITS DERIVATIVES

VIII. Dithiobenzoates, *p*-methyldithiobenzoates and *p*-chlorodithiobenzoates of the metals of the zinc family

J. Skrivelis, E. Jansons, L. Guskova, A. Ābeltiņa

## SUMMARY

Reactions between ions of metals of the zinc family ( $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  and  $Hg_2^{2+}$ ) and dithiobenzoic, *p*-methyldithiobenzoic and *p*-chlorodithiobenzoic acids have been investigated photometrically. The mechanisms of these reactions depend on pH values of aqueous layer and on molar relations of ligand and metal. The compositions of formed chelate compounds and their areas of existence have been determined.

Г. К. Года, Л. А. Клявня

## РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЖИДКОЙ ФАЗЫ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

Поступило 8 VII 1969

Описан рефрактометрический метод определения химического состава жидкой фазы многокомпонентных солевых систем.

Рефрактометрический метод нашел применение для определения содержания одной соли в ее водном растворе [1]. Для этого достаточно измерить показатель преломления раствора и на кривой «показатель преломления — состав» найти соответствующее процентное содержание соли в растворе. Кривую конструируют исходя из экспериментальных или литературных данных для исследуемой системы.

Если в растворе присутствуют две соли, то только одним измерением показателя преломления невозможно установить химический состав раствора, т. е. процентное содержание обеих солей в растворе.

При наличии соответствующего числа твердых фаз, рефрактометрия может быть использована для определения химического состава равновесных жидких фаз многокомпонентных систем. Рефрактометрический метод применим, если число степеней свободы системы равняется одному. Ввиду того, что показатель преломления зависит от температуры, рефрактометрические определения выполняют всегда при изотермических условиях, благодаря чему на единицу уменьшается число степеней свободы и правило фаз принимает вид

$$C + \Phi = K + 1. \quad (1)$$

Если ограничимся моновариантными системами, то  $C=1$  и формула (1) принимает следующий вид

$$\Phi = K. \quad (2)$$

В гетерогенных солевых системах присутствуют всегда раствор и пар и левую сторону уравнения (2) можем писать так:  $\Phi_{\text{ТВ}} + \text{раствор} + \text{пар}$ . Отсюда получаем формулу для рефрактометрического анализа гетерогенных равновесных систем

$$\Phi_{\text{ТВ}} = K - 2. \quad (3)$$

Рефрактометрический метод может быть использован для исследования многокомпонентных гетерогенных систем, если присутствуют следующее число твердых фаз:

$$\begin{array}{l} \text{число компонентов } K = 3 \ 4 \ 5 \ 6 \ 7 \\ \text{число твердых фаз } \Phi_{\text{ТВ}} = 1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 5 \ \text{и т. д.} \end{array}$$

Несмотря на преимущества, в неорганической химии рефрактометрией пользуются незаслуженно редко. В литературе мало данных для показателей преломления; при исследовании систем определяют главным образом изотермы растворимости.

СИСТЕМА  $\text{NaCl—KCl—MgCl}_2\text{—H}_3\text{BO}_3\text{—H}_2\text{O}$  ПРИ  $25^\circ$

Систему  $\text{NaCl—KCl—MgCl}_2$  изображают в трехугольных координатах. Вершины треугольника соответствуют насыщенным водным растворам отдельных солей, ребра треугольника — насыщенным растворам из двух солей. Внутри треугольника присутствуют все три соли. Вблизи вершины хлорида магния помещаются небольшие поля бишофита и карналлита. Главную площадь треугольника занимают поля кристаллизации  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$ , которые отделены линией совместной кристаллизации  $\text{NaCl+KCl}$  [2].

Данная система нами изучена в присутствии борной кислоты до насыщения. Кроме борной кислоты, новые твердые фазы не появляются. Изменяются лишь растворимости солей, линия совместной кристаллизации  $\text{NaCl+KCl}$  перемещается в сторону ребра хлорид калия — хлорид магния. Экспериментальные данные опубликованы в работах [3, 4]. Там имеются также данные по относительной вязкости, плотности и величине pH жидких фаз.

Для удобного применения рефрактометрического метода экспериментальные данные выражены в диаграммах, где на абсциссе отложены показатели преломления жидких фаз а на ординате процентные содержания присутствующих солей и свойства растворов.

Трехкомпонентные системы: соль— $\text{H}_3\text{BO}_3\text{—H}_2\text{O}$ . В системах две ветки, которые отвечают соли или борной кислоте в твердой фазе. Пока-

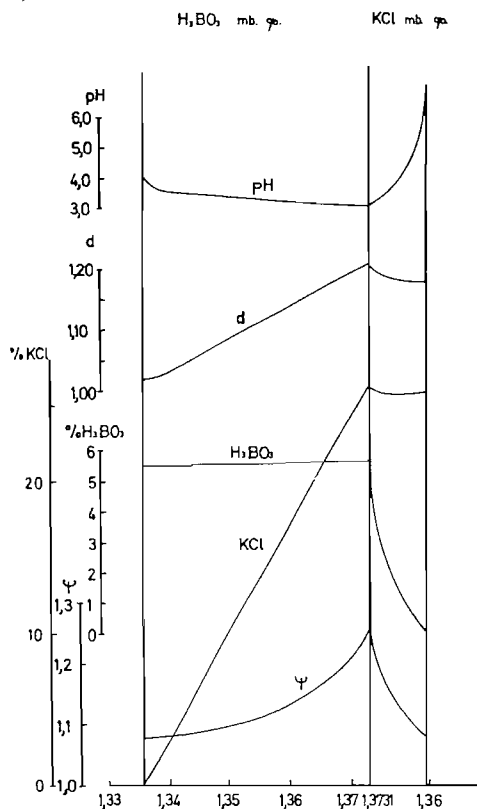


Рис. 1. Система  $\text{KCl—H}_3\text{BO}_3\text{—H}_2\text{O}$ .

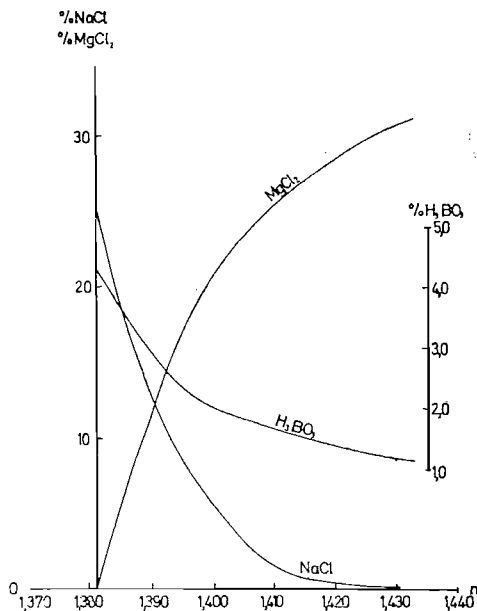


Рис. 2. Система  $\text{NaCl—MgCl}_2\text{—H}_3\text{BO}_3\text{—H}_2\text{O}$ .

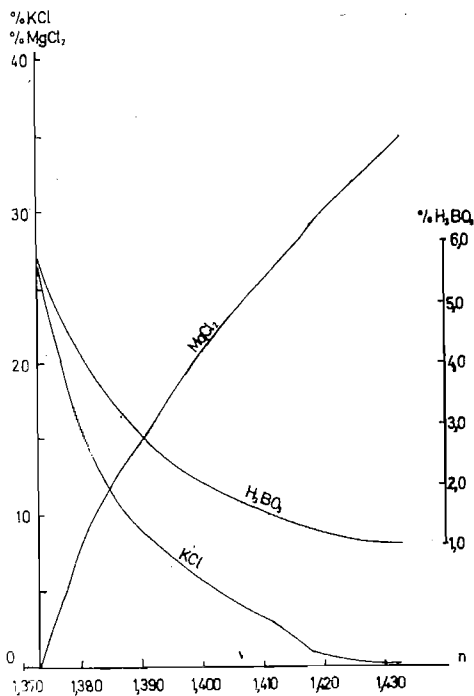


Рис. 3. Система  $\text{KCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_3\text{BO}_3-\text{H}_2\text{O}$ .

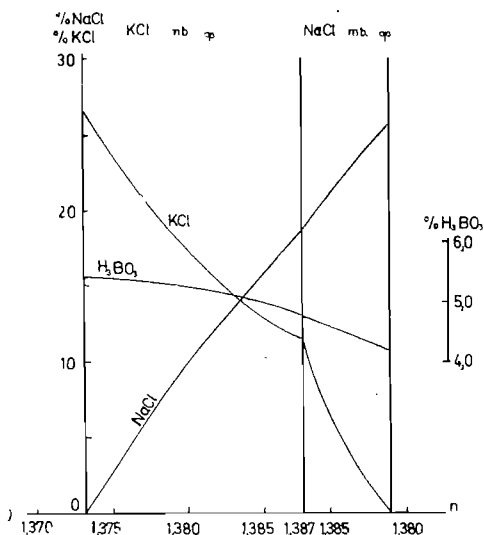


Рис. 4. Система  $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{H}_3\text{BO}_3-\text{H}_2\text{O}$ .

затель преломления имеет максимум в инвариантной точке. В качестве примера изображена система  $\text{KCl}-\text{H}_3\text{BO}_3-\text{H}_2\text{O}$ , см. рис. 1. Твердые фазы различают в поляризованном свете:  $\text{KCl}$  изотропен,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  анизотропна. После выбора ветви, каждому показателю преломления соответствует определенное содержание  $\text{KCl}$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . На диаграмме имеются также кривые для относительной вязкости, плотности, и величины  $\rho n$  жидкой фазы.

Четырехкомпонентные системы. Системы состоят из двух солей, борной кислоты и воды.

Система  $\text{NaCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_3\text{BO}_3-\text{H}_2\text{O}$ , см. рис. 2. В твердой фазе хлорид натрия и борная кислота. Короткая ветвь с бишофитом в твердой фазе не исследована. Каждому показателю преломления соответствует определенное содержание  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$  в жидкой фазе.

Система  $\text{KCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_3\text{BO}_3-\text{H}_2\text{O}$ , см. рис. 3. При больших концентрациях хлорида магния в твердой фазе появляется карналлит, об этом свидетельствует излом на кривой растворимости хлорида калия. Каждому показателю преломления соответствует определенное содержание солей и борной кислоты в жидкой фазе.

Система  $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{H}_3\text{BO}_3-\text{H}_2\text{O}$ , см. рис. 4. При составе совместной кристаллизации обеих хлоридов, показатель преломления имеет максимум. При выборе ветви для отчета данных по растворимости, требуется идентификация твердых фаз иммерсионным методом:  $\text{NaCl}$   $n = 1,544$ ;  $\text{KCl}$   $n = 1,490$ .

Пятикомпонентная система  $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_3\text{BO}_3-\text{H}_2\text{O}$ , см. рис. 5. В твердой фазе должны присутствовать три вещества:

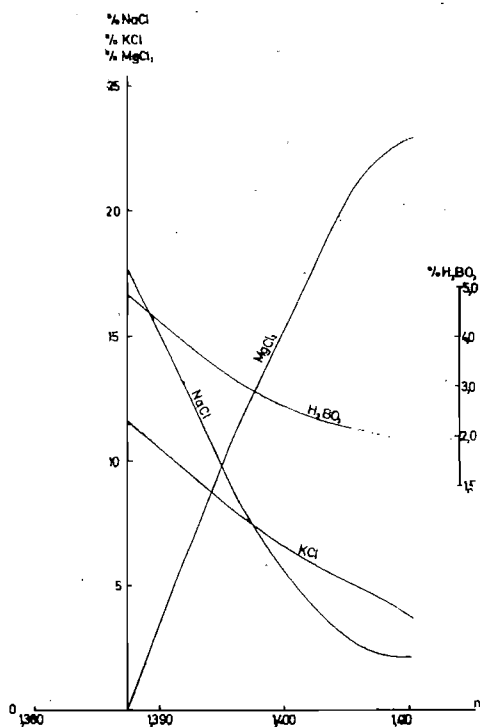


Рис. 5. Система  
NaCl—KCl—MgCl<sub>2</sub>—H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>O

NaCl+KCl+H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. Линия совместной кристаллизации NaCl+KCl исследована до карналлитовой точки. Каждому значению показателя преломления соответствует строго определенный химический состав жидкой фазы.

### Точность метода

Для проверки метода были приготовлены растворы с определенным числом твердых фаз. Их химический состав был определен химическим анализом и рефрактометрически с использованием экспериментальных данных и соответствующих графиков. Результаты представлены в таблице. Как видно, описанный метод дает результаты, которые для многих целей вполне удовлетворительны: В каждом случае метод применим для ориентировочного определения химического состава жидкой фазы.

Таблица 1

Проверка точности рефрактометрического метода для определения химического состава жидких фаз

Система показатель преломления	Определяемый компонент	Содержание рефр. хим. методом %		Разница
KCl — H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> — H <sub>2</sub> O <i>n</i> = 1,3526	KCl	11,5	11,52	—
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	5,6	5,57	—
NaCl — MgCl <sub>2</sub> — H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> — H <sub>2</sub> O <i>n</i> = 1,3954	NaCl	8,3	8,29	—
	MgCl <sub>2</sub>	16,4	16,56	—0,2
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	2,2	2,30	—0,1
KCl — MgCl <sub>2</sub> — H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> — H <sub>2</sub> O <i>n</i> = 1,3856	KCl	11,6	11,75	—0,15
	MgCl <sub>2</sub>	12,4	11,82	+0,6
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	3,3	3,31	—
NaCl — KCl — H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> — H <sub>2</sub> O <i>n</i> = 1,3782	NaCl	7,2	7,3	—0,1
	KCl	19,2	19,81	—0,6
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	5,3	5,24	+0,1
NaCl — KCl — MgCl <sub>2</sub> — H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> — H <sub>2</sub> O <i>n</i> = 1,3966	NaCl	7,3	8,00	—0,7
	KCl	7,4	7,71	—0,3
	MgCl <sub>2</sub>	13,1	13,21	—0,1
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	3,0	3,04	—

## ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Иоффе. Рефрактометрические методы химии. Госхимиздат Ленинград, 1960, стр. 318. 2. Справочник по растворимости. ВНИИГ. Том. 3. Г. К. Г о д е. Трехкомпонентные системы с борной кислотой. Изд. Зинатне. Рига 1969. 4. Г. К. Г о д е, Л. А. К л я в и н я. Изв. АН Латв. ССР, сер. хим. 1970.

**DIE REFRAKTOMETRISCHE BESTIMMUNG DER CHEMISCHEN  
ZUSAMMENSETZUNG DER FLÜSSIGEN PHASE IN HETEROGENEN SYSTEMEN**

**H. Gode, L. Kļaviņa**

**ZUSAMMENFASSUNG**

Die refraktometrische Methode kann angewandt werden bei Systemen, die einen Freiheitsgrad haben. In Systemen mit mehreren Komponenten setzt das die Anwesenheit von einer bestimmten Anzahl von Bodenkörpern voraus. Es wird gezeigt, daß die Anzahl der festen Phasen gleich der Anzahl der Komponenten minus zwei sein muß.

Am Beispiel des Systems  $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  wird gezeigt, in welchen Fällen mittels der alleinigen Bestimmung des Brechungskoeffizienten die Konzentrationen aller Bestandteile der flüssigen Phase bestimmt werden können.



УДК 543.70

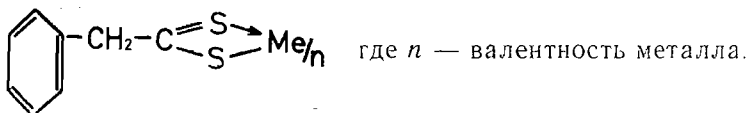
Г. П. Межарауп, Э. Ю. Янсон, А. А. Аpsит, А. А. Парупе,  
Л. В. Курятникова

## ДИТИОФЕНИЛАЦЕТАТЫ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Поступило 7 VII 1969

Изучены условия образования дитиофенилацетатов платиновых металлов. Установлено, что в хлороформенных растворах образуются дитиофенилацетаты палладия  $\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_7\text{S}_2)_2$ , платины  $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_7\text{S}_2)_2$ , иридия  $\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_7\text{S}_2)_3$ , родия  $\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_7\text{S}_2)_3$ , осмия  $\text{Os}(\text{C}_6\text{H}_7\text{S}_2)_3$ , рутения  $\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_7\text{S}_2)_3$ . Поэтому дитиофенилацетаты хорошо экстрагируются хлороформом. В спектрах поглощения дитиофенилацетатов платиновых металлов, за исключением спектра дитиофенилацетата палладия, отсутствуют явно выраженные полосы поглощения.

Известно, что дитиофенилуксусная кислота с ионами тяжелых металлов образует окрашенные комплексные соединения [1]. Можно полагать, что образуются внутрикислотные соединения с четырехчленным циклом:



Настоящая работа посвящена изучению некоторых физико-химических свойств до сих пор неописанных дитиофенилацетатов платиновых металлов.

**Дитиофенилацетат палладия.** Растворы солей двухвалентного палладия взаимодействуют с дитиофенилуксусной кислотой как в сильно кислых, так и щелочных средах. Реакция количественно протекает при комнатной температуре. Образовавшееся комплексное соединение хорошо экстрагируется хлороформом с образованием желтого или желто-коричневого экстракта (в зависимости от pH водного раствора).

Для выяснения зависимости оптической плотности хлороформенного раствора дитиофенилацетата палладия от pH водной среды применялся  $10^{-3}$  м раствор  $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$  и  $10^{-2}$  м раствор дитиофенилацетата тетраэтил-аммония ( $\text{Pd} : \text{R} = 1 : 10$ ). Весьма своеобразная кривая экстракции дитиофенилацетата палладия представлена на рис. 1. В сильно кислой и слабо кислой среде ( $10\text{N HCl}$ —pH 6) экстрагируется желтый комплекс, а при pH 9 экстракты окрашены в желто-коричневый цвет.

Для выяснения состава комплекса, экстрагирующегося хлороформом, к 25 мл буферного раствора (pH 5 и pH 9) в делительной воронке приливалось в каждом опыте постоянное количество (1 мл) водного раствора соли двухвалентного палладия с концентрацией  $10^{-3}$  моль/л и

постепенно увеличивающееся от опыта к опыту количество (0,1; 0,2; и т. д. мл)  $5 \cdot 10^{-3}$  м раствора реагента. Образовавшийся дитиофенилацетат палладия экстрагировался интенсивным встряхиванием в течение 3 мин с 10 мл хлороформа. Хлороформенный экстракт фильтровали через комочек ваты и измеряли его оптическую плотность в кювете 1 см на СФ-1А при 340 и 490 нм. Как видно из рис. 2, резкий перелом кривых имеет место при соотношении Pd : R = 1 : 2, что отвечает формуле  $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{S}_2)_2$ .

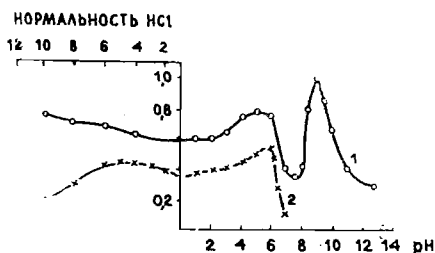


Рис. 1. Зависимость экстинкции хлороформенных экстрактов дитиофенилацетатов платиновых металлов от pH водной среды: 1 — дитиофенилацетат палладия; 2 — дитиофенилацетат платины.

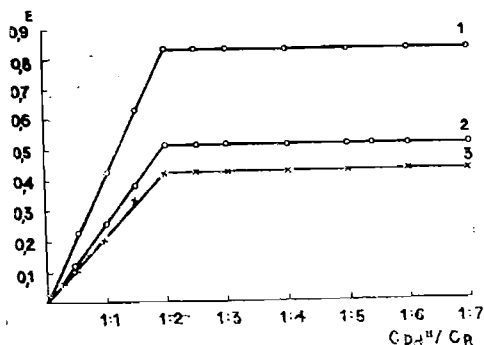


Рис. 2. Состав дитиофенилацетата палладия в растворе хлороформа: 1 — pH 5;  $\lambda = 340$  нм; 2 — pH 5;  $\lambda = 490$  нм; 3 — pH 9;  $\lambda = 490$  нм.

Для съемки спектров поглощения использовали хлороформенные экстракты. Спектры представлены на рис. 3. В хлороформе спектры  $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{S}_2)_2$  имеют две полосы поглощения с максимумами при 300 и 490 нм.

Молярные коэффициенты экстинкции дитиофенилацетата палладия определены для хлороформенных экстрактов из конц. HCl и водной среды с pH 5 и 9. Средние результаты определений из нескольких близко совпадающих опытов представлены в табл. 1.

**Дитиофенилацетат платины.** При комнатной температуре водные растворы  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  не реагируют с тетраэтиламмониевой солью дитиофенилуксусной кислоты. При нагревании растворов при pH 6 реакция

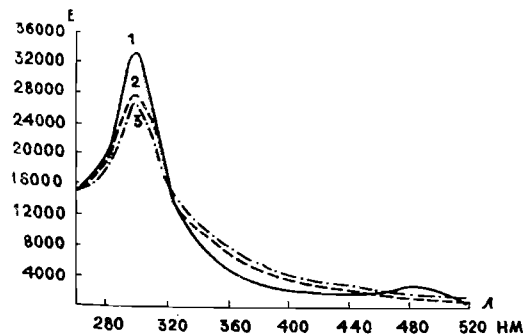


Рис. 3. Спектры поглощения хлороформенных экстрактов дитиофенилацетата палладия: 1 — конц. HCl; 2 — буфер с pH 5; 3 — буфер с pH 9.

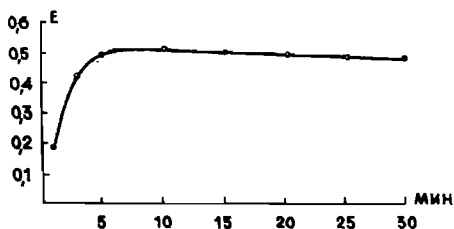


Рис. 4. Зависимость образования дитиофенилацетата платины от времени нагревания.

Т а б л и ц а 1

Молярные коэффициенты экстинкции  
дителиофенилацетата палладия в хлороформе

pH среды	$\epsilon_{300}$	$\epsilon_{400}$
5	$28000 \pm 400$	$1900 \pm 50$
9	$26000 \pm 300$	$1800 \pm 60$
конц. НС.1	$33600 \pm 100$	$3000 \pm 50$

бытке реагента ( $Pt : R = 1 : 10$ ) произведено с применением буферных смесей и  $10^{-2}$  м раствора реагента и  $10^{-3}$  м раствора  $K_2[PtCl_4]$ . Растворы нагревались в кипящей водяной бане в течение 10 мин и после охлаждения экстрагировались 10 мл хлороформа. Оптическая плотность экстрактов измерялась при 350 нм по отношению к оптической плотности хлороформенного экстракта реагента. Зависимость оптической плотности хлороформенных экстрактов дителиофенилацетата платины от pH среды представлена на рис. 1.

Определение состава дителиофенилацетата платины, экстрагирующегося хлороформом, произведено по методу молярных отношений. Реакция проводилась в среде буфера с pH 6 (25 мл) смешиванием  $10^{-3}$  молярного раствора

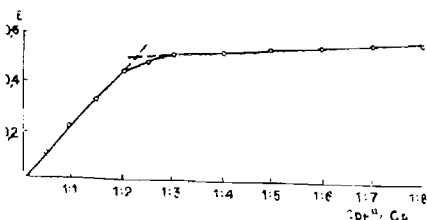


Рис. 5. Состав дителиофенилацетата платины в растворе хлороформа.

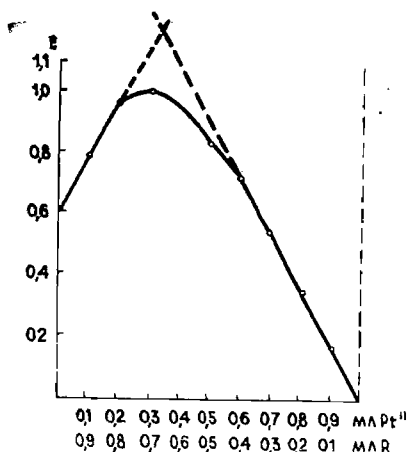


Рис. 6. Состав дителиофенилацетата платины в растворе хлороформа.

$K_2[PtCl_4]$  с постепенно увеличивающимся количеством  $5 \cdot 10^{-3}$  м раствора реагента, нагреванием смеси в течение 10 минут в кипящей водяной бане и экстрагированием образовавшегося комплекса хлороформом. Результаты фотометрирования экстрактов представлены на рис. 5, из которого видно, что перелом на кривой при соотношении  $Pt : R = 1 : 2$  указывает на состав  $Pt(C_9H_7S_2)_2$ . Аналогичный результат получен также методом изомолярных серий (рис. 6).

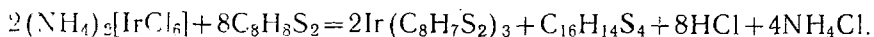
Для снятия спектров поглощения дителиофенилацетата палладия готовились хлороформенные экстракты комплексного соединения при стехиометрическом количестве реагента. Спектр дителиофенилацетата платины представлен на рис. 7. Как видно из этого рисунка, в спектре не имеется явно выраженных полос поглощения. Это характерно для всех спектров дителиофенилацетатов платиновых металлов, за исключением дителиофенилацетата палладия.

**Дителиофенилацетат иридия.** Растворы солей четырехвалентного иридия реагируют с дителиофенилуксусной кислотой при комнатной температуре медленно. При нагревании скорость реакции увеличивается. В пред-

протекает количественно после 10—15 минутного нагревания растворов в кипящей водяной бане (рис. 4). Хлороформенные экстракты окрашены в желтый цвет.

Определение зависимости экстракции дителиофенилацетата платины от pH водной среды при пятикратном из-

варительных опытах было найдено, что четырехвалентный иридий восстанавливается дитиофенилуксусной кислотой в трехвалентное состояние с последующим образованием с избытком реагента комплекса  $\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_7\text{S}_2)_3$ :



Поэтому в качестве исходного раствора применялась соль трехвалентного иридия  $(\text{NH}_4)_3[\text{IrCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Комплексное соединение хорошо экстрагируется хлороформом, экстракт имеет желтую окраску.

При нагревании растворов в кипящей водяной бане реакция происходит количественно после 25-минутного нагревания (рис. 8).

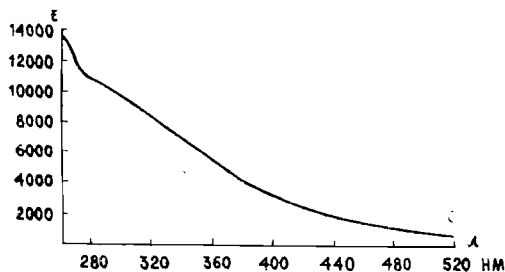


Рис. 7. Спектр поглощения хлороформенного экстракта дитиофенилацетата платины.

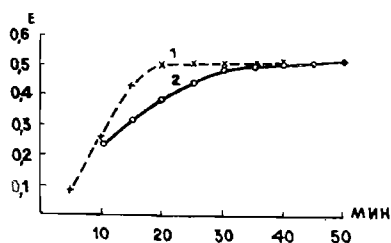


Рис. 8. Зависимость образования дитиофенилацетатов платиновых металлов от времени нагревания: 1 — дитиофенилацетат иридия; 2 — дитиофенилацетат родия.

Для определения зависимости экстракции дитиофенилацетата иридия от рН к 25 мл буфера с необходимым рН, содержащим пятикратный избыток реагента (1 мл  $1,5 \cdot 10^{-2}$  м раствора), добавили 1 мл раствора соли иридия с концентрацией  $10^{-3}$  м/л. После 25-минутного нагревания смеси в кипящей водяной бане дитиофенилацетат иридия экстрагирован 10 мл хлороформа и экстракт фотометрирован на СФ-4А при 375 нм. Как видно из рис. 9, иридий максимально извлекается в узком интервале рН 6–7.

Состав дитиофенилацетата иридия, экстрагирующегося хлороформом, установлен по методу молярных отношений при рН 6,3. Как видно из

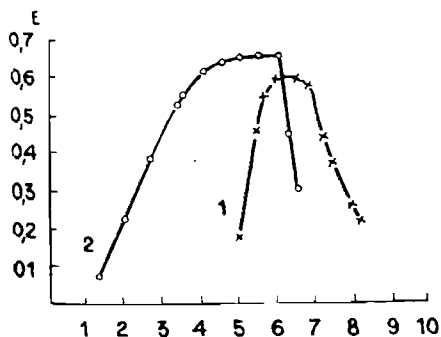


Рис. 9. Зависимость экстинкции хлороформенных экстрактов дитиофенилацетатов платиновых металлов от рН водной среды: 1 — дитиофенилацетат иридия; 2 — дитиофенилацетат родия.

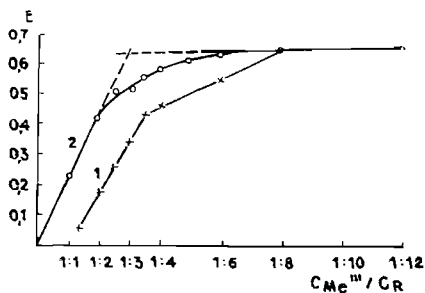


Рис. 10. Составы дитиофенилацетатов платиновых металлов в растворе хлороформа: 1 — дитиофенилацетат иридия; 2 — дитиофенилацетат родия.

рис. 10, перелом на кривой имеет место при соотношении, близком к  $Iг : R = 1 : 3$ , что указывает на образование комплекса  $Iг(C_8H_7S_2)_3$ .

Для съемки спектров поглощения дитиофенилацетата иридия готовились хлороформенные экстракты комплексного соединения. Спектр представлен на рис. 11.

**Дитиофенилацетат родия.** При комнатной температуре водные растворы треххлористого родия не реагируют с дитиофенилуксусной кислотой. При нагревании образуется комплексное соединение экстрагирующееся хлороформом, экстракт имеет желтую окраску. Для количественного образования комплекса при рН 4,9 необходимо 35-минутное нагревание растворов в кипящей водяной бане (рис. 8).

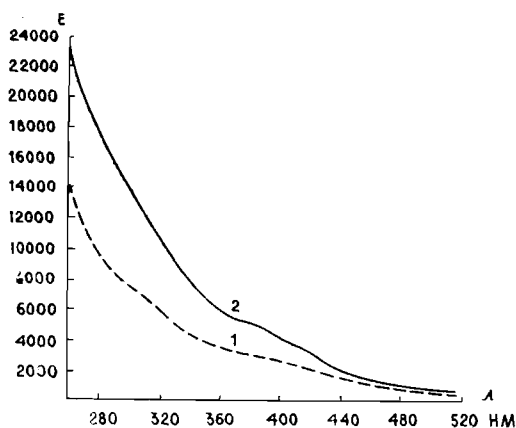


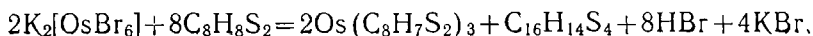
Рис. 11. Спектры поглощения хлороформенных экстрактов дитиофенилацетатов платиновых металлов: 1 — дитиофенилацетат иридия; 2 — дитиофенилацетат родия.

Состав дитиофенилацетата родия, экстрагирующегося хлороформом, установлен методом молярных отношений. Реакция проводилась в среде ацетатного буфера с рН 5,5 смешиванием в различных соотношениях  $10^{-3}$  м водного раствора  $RhCl_3$  с  $5 \cdot 10^{-3}$  м раствором реагента, нагреванием смеси в течение 35 мин в кипящей водяной бане и экстрагированием образовавшегося комплекса хлороформом. Экстракты фотометрированы при 375 нм. Полученные результаты представлены на рис. 10 и свидетельствуют об образовании комплекса  $Rh(C_8H_7S_2)_3$ .

Для съемки спектра дитиофенилацетата родия к 25 мл буфера с рН 5,5 добавили 0,6 мл  $5 \cdot 10^{-3}$  м раствора реагента с 1 мл  $10^{-3}$  м раствора треххлористого родия, нагревали и экстрагировали с 10 мл хлороформа. Спектр хлороформенного экстракта дитиофенилацетата родия представлен на рис. 11.

**Дитиофенилацетат осмия.** Слабокислые, нейтральные и слабощелочные растворы  $K_2[OsBr_6]$  постепенно образуют с дитиофенилуксусной кислотой комплексное соединение, экстрагирующееся хлороформом, экстракт имеет коричневую окраску. Реакцию ускоряет нагревание и избыток реагента.

Реакция  $K_2[OsBr_6]$  с дитиофенилуксусной кислотой протекает с предварительным восстановлением четырехвалентного осмия в трехвалентное состояние по уравнению:



Для определения зависимости экстракции дитиофенилацетата родия от рН среды пользовались пятикратным избытком реагента ( $Rh : R = 1 : 15$ ). Результаты представлены на рис. 9, и, как видно, родий максимально извлекается в интервале рН 5—6.

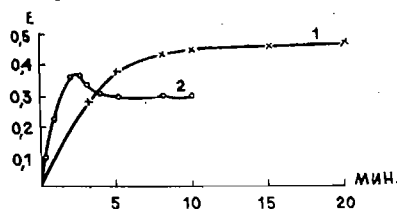


Рис. 12. Зависимость образования дитиофенилацетатов платиновых металлов от времени нагревания: 1 — дитиофенилацетат рутения; 2 — дитиофенилацетат осмия.

Для восстановления четырехвалентного осмия до трехвалентного состоя- ния пользовались 1% раствором аскорбиновой кислоты.

Для количественного образования комплексного соединения при рН 5,9 необходимо 2,5-мин нагревание растворов в кипящей водяной бане. Как видно из рис. 12, оптическая плотность экстрактов уменьшается при более длительном нагревании.

Для определения зависимости экстракции от рН среды к 25 мл бу- ферного раствора добавили 1 мл 1% раствора аскорбиновой кислоты, 1 мл  $10^{-3}$  м раствора  $K_2[OsBr_6]$  и 1 мл  $1,5 \cdot 10^{-2}$  м раствора реагента, нагревали 25 мин кипящей водяной бане, охлаждали, экстрагировали 10 мл хлороформа и фотометрировали при 510 нм. Как видно из рис.13, максимальная экстракция происходит в интервале рН 5,1–6,1.

Состав дитиофенилацетата осмия, экстрагирующегося хло- роформом, определен методом молярных отношений при рН 5,3 и в присутствии аскорбино-

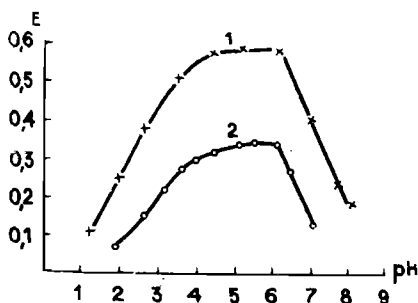


Рис. 13. Зависимость экстинкции хло- роформенных экстрактов дитиофенил- ацетатов платиновых металлов от рН водной среды: 1 — дитиофенилацетат рутения; 2 — дитиофенилацетат осмия.

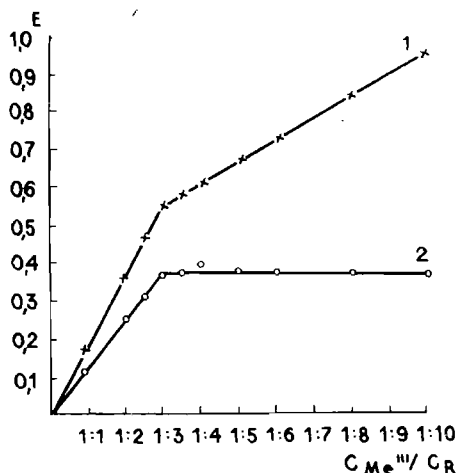


Рис. 14. Составы дитиофенилацетатов платиновых металлов в растворе хло- роформа: 1 — дитиофенилацетат ру- тения; 2 — дитиофенилацетат осмия.

вой кислоты. Результаты представлены на рис. 14. Как видно из этого рисунка, резкий перелом кривой имеет место при соотношении  $Os : R = 1 : 3$ , что отвечает формуле  $Os(C_8H_7S_2)_3$ .

Спектр хлороформенного экстракта дитиофенилацетата осмия при стехиометрическом количестве реагента представлен на рис. 15.

**Дитиофенилацетат рутения.**

Растворы солей четырехвалент- ного и трехвалентного рутения реагируют с дитиофенилуксу- ной кислотой при комнатной температуре медленно и не ко- личествовенно. В присутствии ре- агента и при повышенной тем- пературе четырехвалентный ру- тений восстанавливается до трехвалентного с образованием дитиофенилацетата рутения:

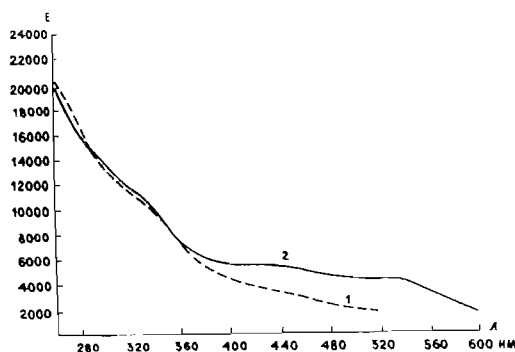
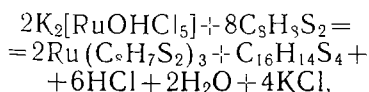


Рис. 15. Спектры поглощения хлороформен- ных экстрактов дитиофенилацетатов плати- новых металлов: 1 — дитиофенилацетат ру- тения; 2 — дитиофенилацетат осмия.

Дитиофенилацетат рутения хорошо растворим в хлороформе. Экстракт имеет желтую окраску.

В работе применялась соль трехвалентного рутения, синтезированная по методике, описанной в литературе [2].

Для количественного образования комплексного соединения при рН 4,5 необходимо 15-минутное нагревание растворов в кипящей водяной бане (рис. 12).

Для определения зависимости экстракции от рН среды пользовались методикой, описанной выше, используя пятикратный избыток реагента  $Ru : R = 1 : 15$ . Как видно из рис. 13, максимальная экстракция дитиофенилацетата рутения происходит в интервале рН 3,5—6.

Для определения состава дитиофенилацетата рутения пользовались методом молярных отношений. При этом к постоянному количеству раствора соли рутения (применялся 1 мл  $10^{-3}$  м раствора  $K_2[RuH_2OCl_5]$ ) в 25 мл ацетатного буфера (рН 5,5) добавлялось постепенно увеличивающееся от опыта к опыту количество  $5 \cdot 10^{-3}$  м раствора реагента. Смесь компонентов нагревалась в течение 15 мин в кипящей водяной бане, и после охлаждения образовавшийся дитиофенилацетат рутения экстрагировался 10 мл хлороформа. Оптическая плотность профильтрованного экстракта измерялась в 1 см кювете по отношению к хлороформу при 385 нм. Как видно из рис. 14, перелом кривой находится при молярном соотношении  $Ru : R = 1 : 3$ , что свидетельствует о составе комплекса  $Ru(C_8H_7S_2)_3$ .

Спектр хлороформного экстракта дитиофенилацетата рутения при стехиометрическом количестве реагента представлен на рис. 15.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Аpsит, Э. Ю. Янсон. Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1968, 400. 2. Справочник «Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы», М., Наука, 1964.

#### DITHIOPHENYLAZETATE VON PLATINMETALLEN

G. Mežaraups, E. Jansons, A. Apsītis, A. Pārūpe, L. Kurjatnikova

#### ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden die Bildungsbedingungen der Dithiophenylazetate der Platinmetalle erforscht. In Chloroformlösungen bilden sich die Dithiophenylazetate von Palladium  $Pd(C_8H_7S_2)_2$ , Platin  $Pt(C_8H_7S_2)_2$ , Iridium  $Ir(C_8H_7S_2)_3$ , Rhodium  $Rh(C_8H_7S_2)_3$ , Osmium  $Os(C_8H_7S_2)_3$  und Ruthenium  $Ru(C_8H_7S_2)_3$ . Alle untersuchten Dithiophenylazetate sind in Chloroform extrahierbar. Die Absorptionsspektren der Dithiophenylazetate der Platinmetalle haben keine ausgeprägten Absorptionsbereiche mit Ausnahme des Dithiophenylazetats des Palladiums.

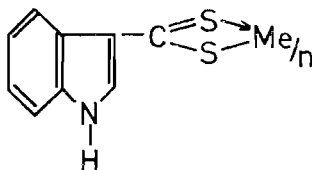
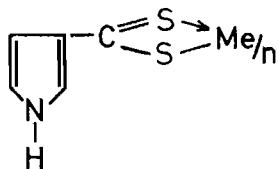
Э. Ю. Янсон, С. О. Берзиня

## ОНИЕВЫЕ СОЛИ β-ДИТИОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ПИРРОЛА И ИНДОЛА

Поступило 27 VI 1969

В настоящей работе описан способ получения тетрафенилфосфониевой соли β-дитиокарбонной кислоты пиррола и тетраэтиламмониевой соли β-дитиокарбонной кислоты индола. Эти вещества были использованы для изучения качественных реакций анионов этих кислот с ионами тяжелых металлов. Сняты спектры поглощения водных растворов тетрафенилфосфониевой соли β-дитиокарбонной кислоты пиррола и тетраэтиламмониевой соли β-дитиокарбонной кислоты индола.

β-Дитиокарбонные кислоты пиррола и индола впервые получены в 1926 году Бернардо и Квинтино (1). Эти кислоты представляют собой темно-красные маслообразные вещества. Их щелочные и щелочноземельные соли хорошо растворимы в воде. Соли же тяжелых металлов в воде не растворимы, а хорошо растворимы в органических растворителях. Они, очевидно, являются внутрикислотными соединениями:



### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Аппаратура и реактивы.** Спектрофотометрические измерения выполнены на спектрофотометре СФ-4А в 1 см кварцевой кювете. Величина рН водных растворов измеряется на рН-метре марки ЛПМ-60М. В качестве индикаторного применен стеклянный электрод ЭСЛ-11-04. Электрод сравнения — насыщенный каломельный электрод.

Применяются ониевые соли β-дитиокарбонных кислот пиррола и индола, синтезированные по ниже описанной методике. Тетрафенилфосфониевая соль β-дитиокарбонной кислоты пиррола очищается от примесей двукратной перекристаллизацией из смеси хлороформ-эфир. Тетраэтиламмониевая соль β-дитиокарбонной кислоты индола перекристаллизована из этанола. Для снятия спектров поглощения растворы ониевых солей этих кислот готовятся в буферных смесях с ионной силой 0.1. В случае сильно щелочных и сильно кислых растворов применяются гидроксид натрия или соляная кислота необходимой концентрации.

**Синтез β-дитиокарбонных кислот пиррола и индола (1).** В 500 мл трехгорлой колбе к 2,4 г магниевой стружки добавляют кристаллик воды и нагревают до появления фиолетовых паров (активирование магния). К колбе присоединяют обратный холодильник с хлоркальциевой трубкой, капельную воронку и механическую мешалку с глицериновым затвором. Через капельную воронку в колбу вливают раствор 11 г этилбромида в 500 мл абсолютного эфира. Колбу подогревают на водяной бане до начала



реакции. Этилбромид приливают небольшими порциями. Нагреванием или охлаждением, водой скорость реакции поддерживают на таком уровне, чтобы эфир слабо кипел. После прибавления всего этилбромида реакционную смесь нагревают в течение полутора часа на водяной бане. Потом приливают небольшими порциями свежеперегнанный раствор 6,7 г пиррола в 50 мл абсолютного эфира. После добавления всего количества пиррола, нагревание на водяной бане продолжают еще в течение получаса. Когда растворение магния закончится, реакционную смесь охлаждают льдом. Через капельную воронку при сильном перемешивании медленно приливают раствор 7,6 г сероуглерода в 20 мл абсолютного эфира. После этого перемешивание продолжают в течение полутора часа, потом продукт реакции оставляют при комнатной температуре около 12 часов.

Полученную соль  $C_4H_7N-CSSMgBr$  разлагают 50 г льда, потом смесь разбавляют водой и подкисляют соляной кислотой. Выделяется свободная  $\beta$ -дитиокарбоновая кислота пиррола, которая переходит в эфирный слой.

По аналогичной методике получена  $\beta$ -дитиокарбоновая кислота индола.

**Получение тетрафенилфосфониевой соли  $\beta$ -дитиокарбоновой кислоты пиррола.** В делительной воронке эфирный слой  $\beta$ -дитиокарбоновой кислоты пиррола отделяют, а водный слой 2 раза взбалтывают с небольшими порциями эфира. Эфирные экстракты объединяют и обрабатывают двумя порциями 0,1 N раствора гидроксида натрия. К полученному раствору натриевой соли добавляют раствор хлорида тетрафенилфосфония. Осаждается тетрафенилфосфониевая соль  $\beta$ -дитиокарбоновой кислоты пиррола в виде темно-коричневого кристаллического вещества, весьма устойчивого к окислению кислородом воздуха. При хранении в запаянных ампулах в течение года никаких изменений состава этого вещества не наблюдалось. Температура плавления  $120^\circ C$  (с разложением).

Данные элементарного анализа.

Вычислено %: C 72,35; H 4,99; N 2,91; S 13,30; P 6,45.

Найдено %: C 72,30; H 4,95; N 3,00; S 13,29; P 6,46.

**Получение тетраэтиламмониевой соли  $\beta$ -дитиокарбоновой кислоты индола.** Эфирный экстракт  $\beta$ -дитиокарбоновой кислоты индола обрабатывают 0,1 N раствором гидроксида натрия. Из водного раствора натриевой соли при взаимодействии с иодидом тетраэтиламмония осаждается тетраэтиламмониевая соль  $\beta$ -дитиокарбоновой кислоты индола. В результате получают темно-красные игольчатые кристаллы, устойчивые к окислительному действию кислорода воздуха. Температура плавления  $190^\circ C$  (с разложением).

Результаты элементарного анализа.

Вычислено %: C 63,35; H 8,04; N 8,70; S 19,87.

Найдено %: C 63,40; H 7,93; N 8,75; S 19,86.

**Качественные реакции анионов  $\beta$ -дитиокарбоновых кислот пиррола и индола с ионами тяжелых металлов.** Проверены реакции взаимодействия анионов  $\beta$ -дитиокарбоновых кислот пиррола и индола с ионами металлов при значениях pH 1; 5 и 10. Для этого к 2 мл соответствующей буферной смеси прибавляют одну каплю 0,1 M раствора соли металла и одну каплю 0,01 M этального раствора реагента. Для создания нужной

Таблица 1

Качественные реакции аниона  $\beta$ -дитиокарбоновой кислоты пиррола с ионами металлов

Ион металла	Окраска комплексного соединения			Окраска экстракта этилацетата
	pH 1,1	pH 5,0	pH 10,0	
$Cu^{2+}$	бурая	бурая	бурая	красно-бурая
$Zn^{2+}$	желтая	желтая	—	желтая
$Hg^{2+}$	оранжево-красная	оранжево-красная	оранжево-красная	красная
$Ga^{3+}$	желтая	желтая	—	желтая
$Sn^{2+}$	желтая	желтая	—	желтая
V (V)	бурая	бурая	—	желто-бурая
$Bi^{3+}$	оранжевая	оранжевая	оранжевая	желтая
Se (IV)	желто-оранжевая	желто-оранжевая	—	красно-оранжевая
Mo (VI)	бурая	бурая	—	желтая
$Mn^{2+}$	розовая	розовая	—	оранжевая
$Fe^{3+}$	зеленая	зеленая	—	зеленая
$Co^{2+}$	красно-бурая	красно-бурая	красно-бурая	красно-бурая
$Ni^{2+}$	серая	серая	серая	фиолетовая
$Pd^{2+}$	желтая	желтая	желтая	желтая

Таблица 2

Качественные реакции аниона β-дитиокарбоновой кислоты индола с ионами металлов

Ион металла	Окраска комплексного соединения			Окраска экстракта изоамилового спирта
	pH 1,1	pH 5,0	pH 10,0	
Cu <sup>2+</sup>	коричневая	коричневая	коричневая	красно-бурая
Zn <sup>2+</sup>	желтая	желтая	—	желтая
Hg <sup>2+</sup>	оранжевая	оранжевая	оранжевая	желто-оранжевая
Ga <sup>3+</sup>	желтая	желтая	—	желтая
Sn <sup>2+</sup>	оранжевая	желтая	—	желтая
Pb <sup>2+</sup>	желтая	желтая	желтая	желтая
V (V)	желто-бурая	желто-бурая	—	желто-бурая
Bi <sup>3+</sup>	оранжевая	оранжевая	оранжевая	желтая
Se (IV)	оранжевая	оранжевая	—	красно-оранжевая
Mo (VI)	оранжевая	оранжевая	—	желто-оранжевая
Mn <sup>2+</sup>	розовая	розовая	—	желто-оранжевая
Fe <sup>3+</sup>	бурая	зелено-бурая	—	зелено-бурая
Co <sup>2+</sup>	коричневая	коричневая	коричневая	коричневая
Ni <sup>2+</sup>	темно-серая	темно-серая	темно-серая	фиолетовая
Pd <sup>2+</sup>	желтая	желтая	желтая	желтая

среды применяются 0,1 M соляная кислота (или 0,1 M азотная кислота), ацетатный и аммиачный буферные растворы.

При исследовании экстрагируемости комплексных соединений к 2 мл буферного раствора прибавляют одну каплю раствора соли металла, одну каплю раствора реагента и 2 мл органического растворителя. Взбалтывают в течение трех минут. Лучшими экстрагентами в большинстве случаев являются изоамиловый спирт и этилацетат. Результаты исследований представлены в таблицах 1 и 2.

**Спектры поглощения.** Для снятия спектров поглощения готовились исходные эталонные растворы тетрафенилфосфониевой соли β-дитиокарбоновой кислоты пиррола и тетраэтиламмониевой соли β-дитиокарбоновой кислоты индола. После разбавления соответствующими буферными растворами конечное содержание этанола при этом не

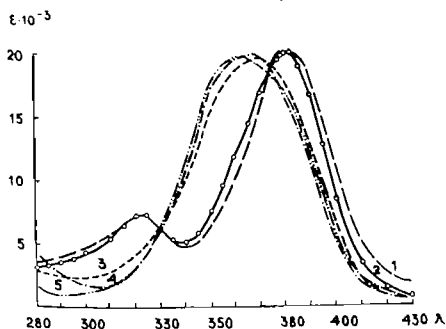


Рис. 1. Спектры поглощения тетрафенилфосфониевой соли β-дитиокарбоновой кислоты пиррола в водных растворах: 1 — 6N HCl ( $\lambda_{max}$  — 380 нм); 2 — 0,1N HCl (pH=1,1); 3 — pH 3,1; 4 — pH 5,1; 5 — 1N NaOH ( $\lambda_{max}$  — 360 нм); 6 — pH 12,8.

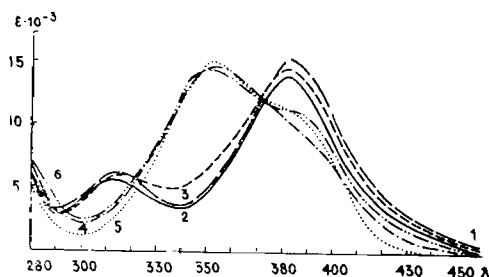


Рис. 2. Спектры поглощения тетраэтиламмониевой соли β-дитиокарбоновой кислоты индола в водных растворах: 1 — 6N HCl ( $\lambda_{max}$  — 382 нм); 2 — 0,1N HCl (pH=1,1); 3 — pH 3,1; 4 — pH 5,2; 5 — pH 7,3; 6 — pH 12,8.

превышало 0,4%. На рис. 1 представлены спектры поглощения  $5 \cdot 10^{-5}$  M раствора тетрафенилфосфониевой соли  $\beta$ -дитиокарбоновой кислоты пиррола. Максимумы поглощения при 360, 365 и 370 нм принадлежат аниону; при 380 и 382 нм принадлежат нейтральной молекуле.

На рис. 2 представлены спектры поглощения  $5 \cdot 10^{-5}$  M раствора тетраэтиламмониевой соли  $\beta$ -дитиокарбоновой кислоты индола. Максимумы поглощения при 350, 352 и 355 нм принадлежат аниону; при 380, 382 и 385 нм принадлежат нейтральной молекуле.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. O. Bernardo, M. Kvintino. Gazz. chim. Ital., 56, 782—97 (1926).

#### ONIUM SALTS OF $\beta$ -DITHIOCARBONIC ACIDS OF PYRROLE AND INDOLE

E. Jansons, S. Bērziņa

#### SUMMARY

1. For the first time tetraphenylphosphonium salt of  $\beta$ -dithiocarbonic acid of pyrrole and tetraethylammonium salt of  $\beta$ -dithiocarbonic acid of indole have been obtained in crystalline form.

2. Qualitative reactions of metal ions with these onium salts have been studied.

3. Absorption spectra in aqueous solutions at different pH have been studied.

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

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ И КОНСТАНТ ДИССОЦИАЦИИ ИЗОМЕРНЫХ ДИТИОНАФТОЙНЫХ КИСЛОТ

Поступило 3 VII 1969

Спектрофотометрическим методом определены растворимость и значения констант диссоциации  $\alpha$ - и  $\beta$ -дितिонафтойных кислот.

Для получения  $\alpha$ -дितिонафтойной кислоты применялся  $\alpha$ -дितिонафтоат тетраметиламмония; для получения  $\beta$ -дितिонафтойной кислоты —  $\beta$ -дितिонафтоат тетраэтиламмония.

### Получение изомерных дितिонафтойных кислот.

Навеска  $\alpha$ -дितिонафтоата тетраметиламмония или  $\beta$ -дितिонафтоата тетраэтиламмония, рассчитанная для приготовления насыщенного раствора при 20°С, растворялась в воде. Раствор фильтровался через вату, подкислялся соляной кислотой до 2 н. и производилось экстрагирование диэтиловым эфиром ( $V_v : V_o = 10 : 1$ )\*. Эфирный экстракт в течение 2—3 часов сушился безводным сульфатом натрия, потом фильтровался через вату и эфир отгонялся под уменьшенным давлением. Полученные изомерные дितिонафтойные кислоты представляют собой темно-красные маслообразные вещества. При перегоне (даже в вакууме) они разлагаются с выделением сероводорода. Температура затвердевания:  $\alpha$ -дितिонафтойной кислоты — 39 ÷ 40°С;  $\beta$ -дितिонафтойной кислоты — 6 ÷ 7°С.

### Растворимость изомерных дितिонафтойных кислот.

Спектрофотометрическим методом определена растворимость  $\alpha$ -дितिонафтойной кислоты в воде, метаноле, этаноле, пропаноле и бутаноле. Растворимость  $\beta$ -дितिонафтойной кислоты определена в воде.

В 100-миллилитровые колбы с шлифованной пробкой вливают растворитель, прибавляют несколько мл свежеполученной  $\alpha$ - или  $\beta$ -дितिонафтойной кислоты и интенсивно встряхивают в течение 3—4 часов. Растворы, кроме бутанольных, фильтруют через вату и к определенному количеству фильтрата добавляют соля-

Таблица 1  
Растворимость  $\alpha$ -дितिонафтойной кислоты  
в различных растворителях при 20°С  
(среднее из 5 определений)

№ п. п.	Растворитель	Растворимость моль/л
1	вода	$1,24 \cdot 10^{-3}$
2	метанол	$5,15 \cdot 10^{-2}$
3	этанол	$6,50 \cdot 10^{-2}$
4	<i>n</i> -пропанол	$7,87 \cdot 10^{-2}$
5	<i>i</i> -бутанол	$6,27 \cdot 10^{-2}$

Растворимость  $\beta$ -дितिонафтойной кислоты в воде равняется  $1 \cdot 10^{-1}$  моль/л.

\*  $V_v$  — объем водной фазы

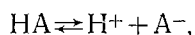
$V_o$  — объем органического растворителя.

ную кислоту до двухнормальной концентрации (максимальная степень экстракции достигается при экстракции хлороформом из водного раствора, содержащего 2 мол/л соляной кислоты). Изомерные дитионафтойные кислоты из водной фазы потом экстрагируются хлороформом ( $V_B : V_0 = 1 : 1$ ). Оптическую плотность хлороформенного экстракта измеряют на спектрофотометре при 300 нм и 325 нм (максимумы светопоглощения  $\alpha$ - и  $\beta$ -дитионафтойных кислот соответственно). В случае бутанольных растворов для определения растворимости определенное количество фильтрата разбавляют растворителем и измеряют его оптическую плотность при 298 нм.

Количество растворенных кислот было найдено по калибровочным кривым, построенным отдельно для каждого растворителя. Полученные результаты представлены в табл. 1.

#### Константа диссоциации изомерных дитионафтойных кислот.

В водных растворах изомерных дитионафтойных кислот существует следующее равновесие:



где: HA — недиссоциированные молекулы  $\alpha$ - или  $\beta$ -дитионафтойных кислот  $C_{10}H_7SSH$ ;

$A^-$  —  $\alpha$ - или  $\beta$ -дитионафтоат-ионы  $C_{10}H_7CSS$ .

Равновесие процесса диссоциации характеризуется константой диссоциации  $K_{дисс}$ .

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

Вследствие малой растворимости изомерных дитионафтойных кислот в воде и сравнительно легкой окисляемости их в кислых водных растворах константа диссоциации этих кислот определена спектрофотометрическим методом [2] в водно-этанольных растворах. Значения рК кислот вычислены по формулам:

а) для  $\alpha$ -дитионафтойной кислоты

$$pK = pH + \lg \frac{D_A - D_{CM}}{D_{CM} - D_M};$$

б) для  $\beta$ -дитионафтойной кислоты

$$pK = pH + \lg \frac{D_{CM} - D_A}{D_M - D_{MC}};$$

где:  $D_A$  — оптическая плотность водного раствора, содержащего  $\alpha$ - или  $\beta$ -дитионафтоат-ионы;

$D_M$  — оптическая плотность водного раствора, содержащего нейтральные молекулы  $\alpha$ - или  $\beta$ -дитионафтойных кислот;

$D_{CM}$  — оптическая плотность водного раствора, содержащего смеси ионов и нейтральных молекул  $\alpha$ - или  $\beta$ -дитионафтойных кислот.

На рис. 1 и 2 представлены спектры поглощения 0,0001 молярных растворов  $\alpha$ - и  $\beta$ -дитионафтойных кислот в 10%-ных растворах этанола в воде (толщина слоя 1 см).

Из рис. 1 и 2 видно, что наибольшая разница между оптической плотностью недиссоциированной  $\alpha$ -дитионафтойной кислоты и ее аниона

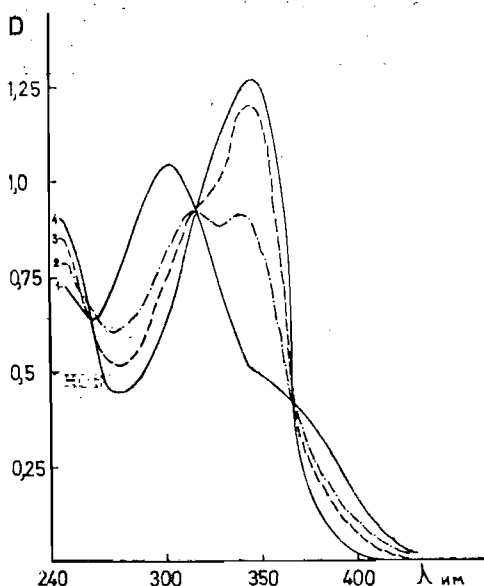


Рис. 1. Спектры поглощения водно-этанольных растворов  $\alpha$ -дитионафтойной кислоты при различной концентрации водородных ионов: 1 — 3N HCl; 2 — pH 1,15; 3 — pH 2; 4 — pH 12.

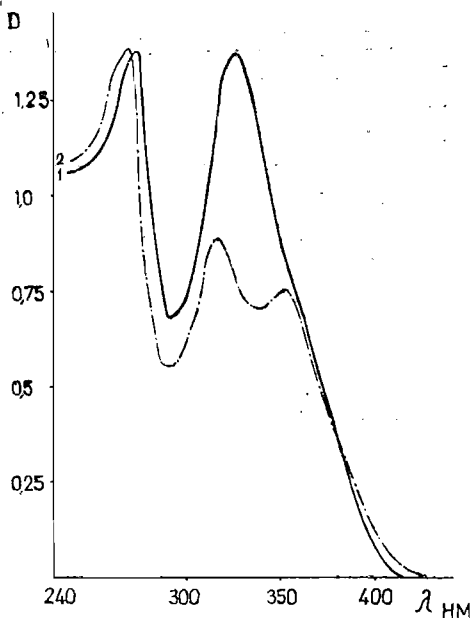


Рис. 2. Спектры поглощения водно-этанольных растворов  $\beta$ -дитионафтойной кислоты при различной концентрации водородных ионов: 1 — 3N HCl; 2 — 0,05 н. NaOH.

нафтойной кислоты и ее аниона — при 325 нм.

В качестве реактивов использовались  $\alpha$ -дитионафтоат тетраметиламмония [1] и  $\beta$ -дитионафтоат тетраэтиламмония.

В 100-миллилитровую мерную колбу пипеткой переносились 10 мл 0,0005 M и 0,001 M раствора реактива, добавлялись рассчитанные количества этанола, и раствор доводился до метки буферным раствором ( $\mu=0,1$ ) с необходимым pH или соляной кислотой.

В контрольной кювете — буферный раствор или соляная кислота, содержащие соответствующие количества этанола. pH буферных растворов измерялся на pH-метре ЛПУ-01. По полученным данным построен график зависимости рК  $\alpha$ -дитионафтойной и  $\beta$ -дитионафтойных кислот от концентрации этанола (см. рис. 3). Путем экстраполяции получены значения рК: для  $\alpha$ -дитионафтойной кислоты  $1,26 \pm 0,04$ ; для  $\beta$ -дитионафтойной кислоты  $1,96 \pm 0,06$ .

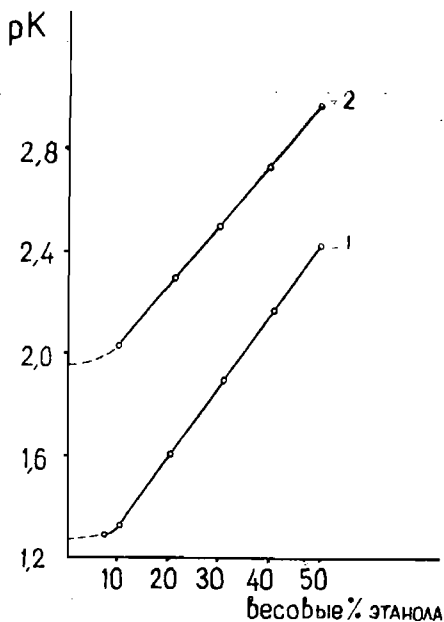


Рис. 3. Зависимость рК  $\alpha$ - и  $\beta$ -дитионафтойных кислот от концентрации этанола в водной фазе: 1 —  $\alpha$ -дитионафтойной кислоты; 2 —  $\beta$ -дитионафтойной кислоты.

### Выводы

1. Разработан метод получения  $\alpha$ - и  $\beta$ -дитионафтойных кислот. Температура кипения  $\alpha$ -дитионафтойной кислоты при обычном давлении —  $60^\circ\text{C}$  (с разложением), а температура затвердения —  $39\div 40^\circ\text{C}$ . Температура затвердевания  $\beta$ -дитионафтойной кислоты —  $64\div 7^\circ\text{C}$ .

2. Спектрофотометрическим методом определена растворимость  $\alpha$ -дитионафтойной кислоты в воде ( $1,24 \cdot 10^{-3}$  моль/л), в спиртах ( $n \cdot 10^{-2}$  моль/л) и  $\beta$ -дитионафтойной кислоты в воде  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л).

3. Изучены спектры поглощения  $\alpha$ - и  $\beta$ -дитионафтойных кислот в водно-этанольных растворах при различных концентрациях водородных ионов. Установлено, что недиссоциированная  $\alpha$ -дитионафтойная кислота имеет максимум поглощения при  $300 \text{ нм}$  и ее анион — при  $345 \text{ нм}$ ;  $\beta$ -дитионафтойная кислота — при  $275$  и  $325 \text{ нм}$  и ее анион при  $315$  и  $350 \text{ нм}$ .

4. Спектрофотометрическим методом определена концентрационная константа диссоциации  $\alpha$ -дитионафтойной кислоты ( $pK = 1,26 \pm 0,04$ ) и  $\beta$ -дитионафтойной кислоты ( $pK = 1,96 \pm 0,06$ ).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Банковский, М. Д. Гертнер, Э. Ю. Янсон. Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1967, 88, 57. 2. А. Альберт, Е. Сержент. Константы ионизации кислот и оснований. Изд-во «Химия», М.—Л., 1964.

### SPETROPHOTOMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE LÖSLICHKEIT UND DISSOZIATIONSKONSTANTE DER ISOMEREN DITHIONAPHTOESÄUREN

M. Gertnere, E. Jansons, V. Jekabsons

### ZUSAMMENFASSUNG

Die Löslichkeit der  $\alpha$ -Dithionaphtoesäure behagt trägt  $1,24 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$ , die der  $\beta$ -Dithionaphtoesäure  $1 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$ . Die Dissoziationskonstanten betragen entsprechend  $pK = 1,26 \pm 0,04$  und  $pK = 1,96 \pm 0,06$ .

С. Я. Пастаре, Г. П. Рудзит, Э. Ю. Янсон

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ *n*-ОКСИДИТИОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ С ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ

Поступило 27 VI 1969

*n*-Оксидитиобензойная кислота образует с многими ионами металлов внутрикомплексные соединения, экстрагирующиеся координационно активными органическими растворителями. При помощи радиоактивных изотопов изучена экстракция соединений и спектрофотометрически определены составы соединений никеля, цинка, кобальта, железа и кадмия.

При изучении качественных реакций *n*-оксидитиобензойной кислоты с ионами металлов оказалось, что соединение никеля очень устойчиво и не разрушается даже при обработке 6 н. раствором NaOH. Соединения других элементов не обладают такой устойчивостью. Поэтому нам представлялось интересным изучить взаимодействие *n*-оксидитиобензойной кислоты с ионами металлов, чтобы выяснить возможности применения реагента для определения никеля.

*n*-Оксидитиобензойная кислота представляет собой красную маслообразную жидкость. Ее соединение с цинком легко можно получить в кристаллическом виде. Синтез *n*-оксидитиобензойной кислоты и ее соединения с цинком описан в работе [1]. Во всех нижеописанных экспериментах было использовано соединение *n*-оксидитиобензойной кислоты с цинком.

В работе были использованы следующие приборы: спектрофотометр СФ-4А, рН-метр ЛПМ-60 М, счетные установки для регистрации радиоактивного излучения ПСТ-100 и Б-2.

Для изучения экстракции применялись радиоактивные изотопы  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{99}\text{Mo}$ ,  $^{59}\text{Fe}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{65}\text{Ni}$ ,  $^{64}\text{Cu}$ ,  $^{115}\text{Cd}$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соединение *n*-оксидитиобензойной кислоты с цинком при обработке раствором HCl разлагается с образованием свободной *n*-оксидитиобензойной кислоты. Для выяснения интервала рН, в котором соединение цинка устойчиво, последнее было синтезировано с мечеными атомами  $^{65}\text{Zn}$ . К 0,5 мл 0,001 М этанольного раствора реагента\*, меченного атомами  $^{65}\text{Zn}$ , прибавляли 9,5 мл ацетатного или боратного буферного раствора или раствора HCl и экстрагировали 10 мл изоамилового спирта. По активности органической и водной фаз устанавливали интервал экстрагируемости. В интервале кислотности от рН 6 до 4 н. HCl водная фаза

\* Здесь и далее реагентом названо соединение *n*-оксидитиобензойной кислоты с цинком.



была совершенно бесцветной, что свидетельствует о том, что реагент экстрагируется полностью или в виде свободной кислоты или в виде ее соединения с цинком. Из рис. 1 видно, что соединение *n*-оксидитиобензойной кислоты с цинком максимально экстрагируется в интервале рН 4—6. Из 1 н. соляной кислоты экстрагируется только свободная кислота. При более высоких концентрациях HCl начинается экстракция цинка в виде хлорокомплекса. Это проверено с использованием  $ZnCl_2$ , меченного атомами  $^{65}Zn$ .

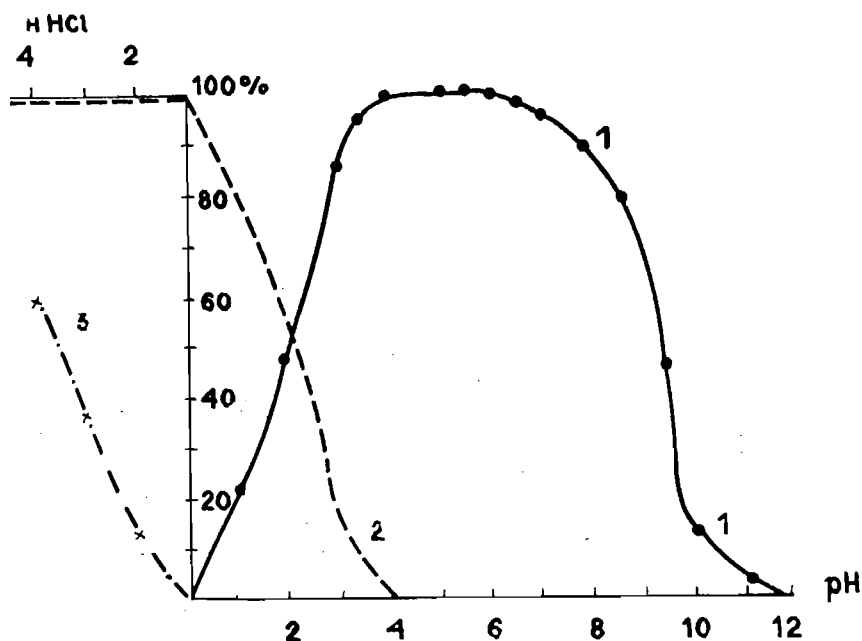


Рис. 1. Степень извлечения изоамиловым спиртом *n*-оксидитиобензойной кислоты и ее соединения с цинком в зависимости от рН: 1 — соединение цинка; 2 — *n*-оксидитиобензойная кислота; 3 —  $Zn^{2+}$  без реагента.

Спектрофотометрически была определена степень извлечения *n*-оксидитиобензойной кислоты различными растворителями. Для этого к 10 мл 1 н. HCl прибавляли 0,2 мл  $10^{-3}$  М этанольного раствора реагента и 10 мл органического растворителя. После экстракции отделяли водную фазу и оставшуюся в ней *n*-оксидитиобензойную кислоту экстрагировали 10 мл изоамилового спирта, так как предварительно было установлено, что этим растворителем происходит количественная экстракция. Измеряли оптическую плотность экстракта при 358 нм. Степень извлечения *n*-оксидитиобензойной кислоты составляет для этилацетата 100%, для бензола 96%, для хлороформа 85%, для четыреххлористого углерода 78% и для *n*-гептана 33%. Спектры поглощения *n*-оксидитиобензойной кислоты и ее соединения с цинком в изоамиловом спирте представлены на рис. 2.

Для изучения качественных реакций реагента с ионами металлов поступили следующим образом. К 2 мл буферного раствора (ацетатного или боратного) или раствора HCl определенной концентрации прибавляли 1 каплю раствора соли металла (около 1 г-ион/л) и 1 каплю 0,2 М этанольного раствора реагента. Экстрагируемость образующихся соединений проверяли 1 мл органического растворителя.

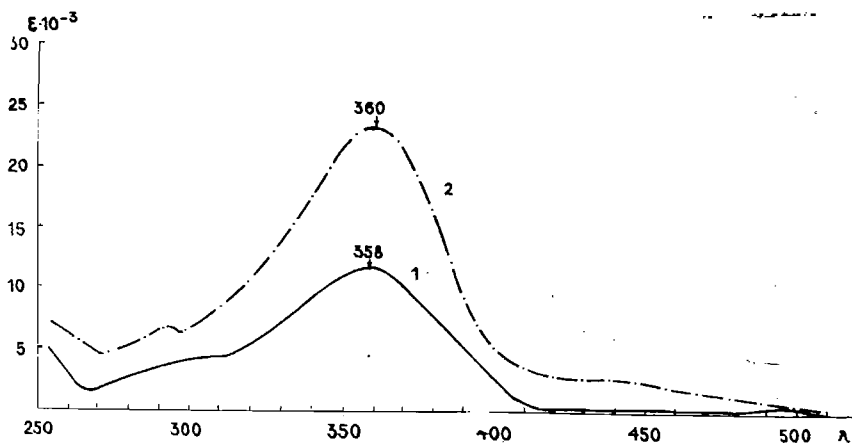


Рис. 2. Спектры поглощения *p*-оксидитиобензойной кислоты и ее соединения с цинком в изоамиловом спирте: 1 — *p*-оксидитиобензойная кислота (концентрация  $7 \cdot 10^{-5}$  моль/л); 2 — соединение цинка (концентрация  $Zn^{2+}$   $5 \cdot 10^{-5}$  г-ион/л).

Реагент образует окрашенные осадки с ионами Ni (II), Cd (II), Co (II), Fe (II), Fe (III), Pb (II), Hg (II), Cu (II), Mo (V), Mo (VI), W (VI), V (V), Sb (V), Sn (II), Tl (I), Ag (I) и Bi (III).

Координационно активными растворителями хорошо экстрагируются соединения Ni (II), Co (II), Fe (II), Fe (III), V (V) и Cd (II). Частично экстрагируются соединения Pb (II), Hg (II), Cu (II), W (VI), Sb (III), Sb (V), Tl (I), Ag (I) и Bi (III).

Такие растворители, как четыреххлористый углерод, хлороформ, 1,2-дихлорэтан, бензол, толуол и *n*-гексан непригодны для экстракции.

Интервалы pH экстракции и реэкстракции в изоамиловом спирте были установлены при помощи радиоактивных изотопов. Для установления интервала экстракции к раствору соли соответствующего металла, содержащему радиоактивный изотоп, прибавляли буферный раствор и этанольный раствор реагента в таком количестве, чтобы избыток последнего был примерно двадцатикратным. Экстрагировали равным объемом изоамилового спирта и измеряли радиоактивность органической и водной фаз. Для установления интервала реэкстракции сначала проводили экстракцию при наиболее благоприятном значении pH, и полученные таким образом экстракты встряхивали с равным объемом соответствующего буферного раствора, или раствора HCl, или раствора NaOH. Измеряли радиоактивность органической и водной фаз. Результаты представлены на рис. 3.

Для получения спектров поглощения соединений *p*-оксидитиобензойной кислоты с ионами металлов к раствору соли металла с определенным значением pH прибавляли этанольный раствор реагента в шестикратном избытке. Экстрагировали изоамиловым спиртом и измеряли оптическую плотность экстракта. В качестве раствора сравнения применяли экстракт, содержащий реагент в количестве, равном содержанию несвязанного реагента в основном экстракте. Соединение  $Co^{2+}$  экстрагировали при pH 6 и pH 9,  $Cd^{2+}$  при pH 5 и pH 8,  $Fe^{3+}$  при pH 4. Соединения  $Co^{2+}$  и  $Cd^{2+}$  имеют одинаковые спектры при обоих значениях pH. Соединение  $Ni^{2+}$  имеет одинаковый спектр в интервале pH 3—7, с уве-

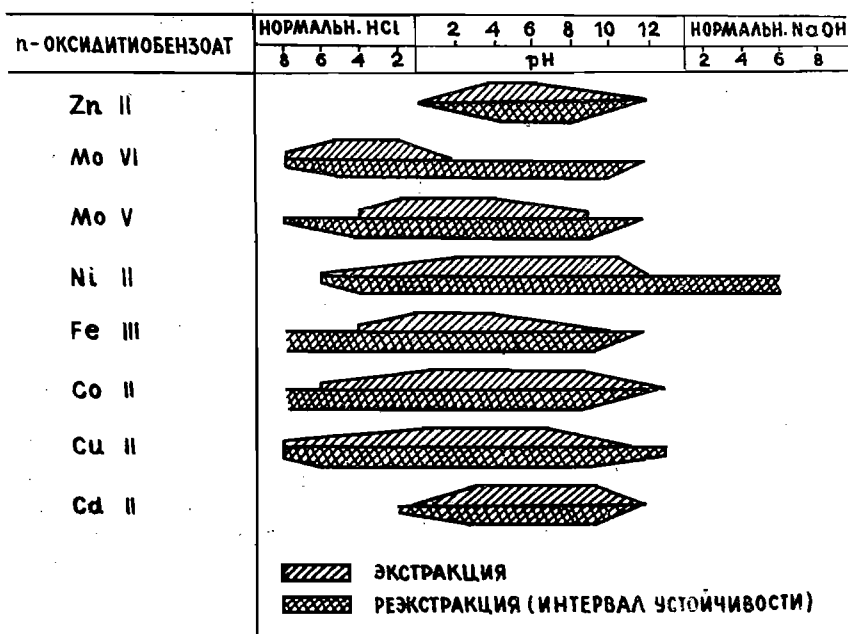


Рис. 3. Интервалы экстракции и реэкстракции внутрикомплексных соединений *n*-оксидитиобензой кислоты. Концентрация  $\text{Cu}^{2+}$   $2 \cdot 10^{-5}$  г-ион/л, концентрация всех остальных ионов  $5 \cdot 10^{-4}$  г-ион/л.

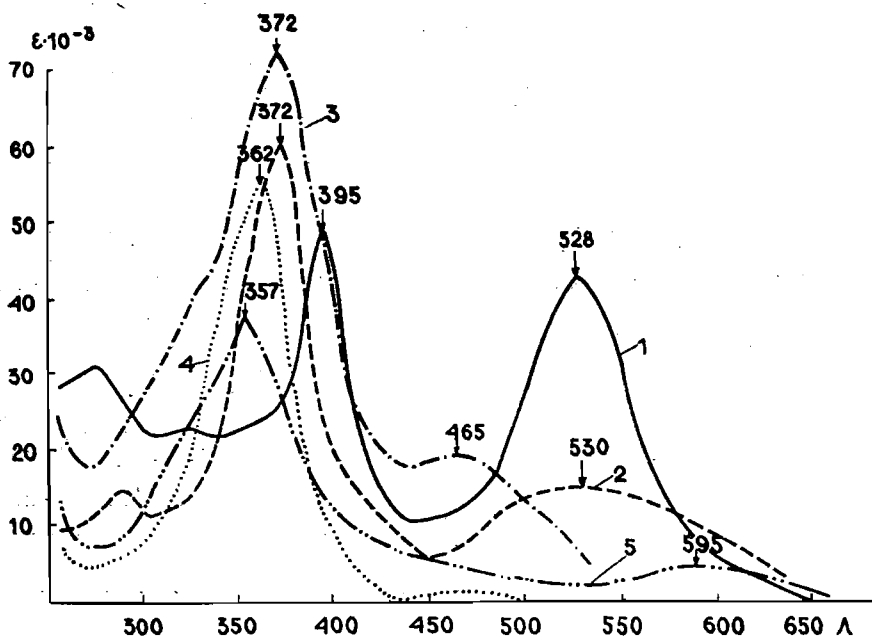


Рис. 4. Спектры поглощения соединений *n*-оксидитиобензойной кислоты в изоамиловом спирте: 1 —  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $10^{-5}$  г-ион/л (экстракция проведена при pH 5, экстракт обработан 0,1 н. раствором NaOH); 2 —  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $10^{-5}$  г-ион/л (pH 5); 3 —  $\text{Co}^{2+}$ ,  $10^{-5}$  г-ион/л; 4 —  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $10^{-5}$  г-ион/л; 5 —  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $2 \cdot 10^{-5}$  г-ион/л.

Таблица 1

Молярные коэффициенты погашения *n*-оксидитиобензойной кислоты и ее соединений с ионами металлов

Соединение	$\lambda_{\text{макс.}}$ в нм	$\epsilon$
<i>n</i> -Оксидитиобензойная кислота	358	11500
Zn <sup>2+</sup>	360	23200
Cd <sup>2+</sup>	362	55000
Co <sup>2+</sup>	370	72500
Fe <sup>3+</sup>	465—470	19500
	357	37200
Ni <sup>2+</sup> (в слабо кислой среде)	595	5000
	372	60000
	530	15300
Ni <sup>2+</sup> (после обработки экстракта 0,1 н. раствором NaOH)	395	49800
	528	44100

личением рН спектр постепенно меняется. При обработке экстракта соединения Ni<sup>2+</sup>, полученного при рН 3—7, раствором NaOH, удается получить неменяющийся спектр в интервале концентраций NaOH от 0,1 до 2,0 *моль/л*. Таким образом можно делать заключение, что ионы Ni<sup>2+</sup> в зависимости от рН образуют два соединения. Спектры поглощения представлены на рис. 4. В таблице 1 приведены значения молярных коэффициентов погашения.

Внутрикомплексные соединения *n*-оксидитиобензойной кислоты с ионами металлов образуются только при избытке реагента, поэтому определение составов методами молярных отношений и изомолярных серий затруднительно. Для установления составов мы определили функции образования  $\bar{n}$ . Этот метод был применен ранее [2] для установления состава экстрагирующихся соединений дитиобензойной и *n*-метилдитиобензойной кислот. Функцию образования, которая равна числу лигандов, связанных с центральным атомом, вычисляют по формуле

$$\bar{n} = \frac{C_A - [A]}{C_M},$$

где  $C_A$  и  $C_M$  — общие концентрации лиганда и центрального иона соответственно;  $[A]$  — концентрация не связанных с центральным ионом лигандов.

Анионы *n*-оксидитиобензойной кислоты имеют окраску, поэтому концентрацию свободных лигандов в водном растворе после экстракции комплекса находят из результатов измерения оптической плотности водного слоя. Общую концентрацию лигандов в водной фазе находят измерением оптической плотности водного слоя в холостом опыте, т. е. без добавления металла.

Для определения функций образования соединений готовили серию водных растворов с постоянной концентрацией ионов металла и с постепенно увеличивающейся концентрацией лиганда в растворе. Проводили экстракцию и концентрацию свободного лиганда в водной фазе вычисляли по формуле

$$[A] = \frac{D_x \cdot C_A}{D_0},$$

где  $D_x$  — оптическая плотность водной фазы,  $D_0$  — оптическая плотность водной фазы при холостом опыте.

Экстракцию необходимо проводить в таких условиях, чтобы образующееся внутрикомплексное соединение экстрагировалось полностью, а большая часть лиганда оставалась в водной фазе. Поэтому для определения функций образования соединений  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  использовали экстракт *n*-оксидитиобензойной кислоты в изоамиловом спирте, а не ее соединение с цинком, которое заметно экстрагируется при рН проведения эксперимента, т. е. при рН 9. При этом значении рН соединения  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  полностью экстрагируются, а экстракция *n*-оксидитиобензойной кислоты практически не имеет места.

Определить функции образования для соединений  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  при рН 9 невозможно, потому что ионы  $\text{Ni}^{2+}$  при таком значении рН не образуют одного определенного соединения, а соединение  $\text{Fe}^{3+}$  экстрагируется не полностью. Поэтому функции образования для соединений этих двух ионов определили при рН 4. В таких условиях лиганд полностью экстрагируется органическим растворителем. Концентрации свободного лиганда определили измерением оптической плотности реэкстрактов, полученных обработкой органической фазы боратным буферным раствором с рН 9 в случае  $\text{Fe}^{3+}$  или 0,1 н. раствором NaOH в случае  $\text{Ni}^{2+}$ . При этом лиганд в виде аниона переходит в водную фазу, а соединение  $\text{Fe}^{3+}$  или  $\text{Ni}^{2+}$  полностью остается в органической фазе.

Полученные функции образования показывают, что ионы  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  взаимодействуют с *n*-оксидитиобензойной кислотой в отношении 1 : 3 (рис. 5). Ионы  $\text{Ni}^{2+}$  образуют с реагентом два соединения. Так как при определении функции образования соединение было обработано 0,1 н. раствором NaOH, можно считать, что соединение состава 1 : 3 образуется в этом растворе.

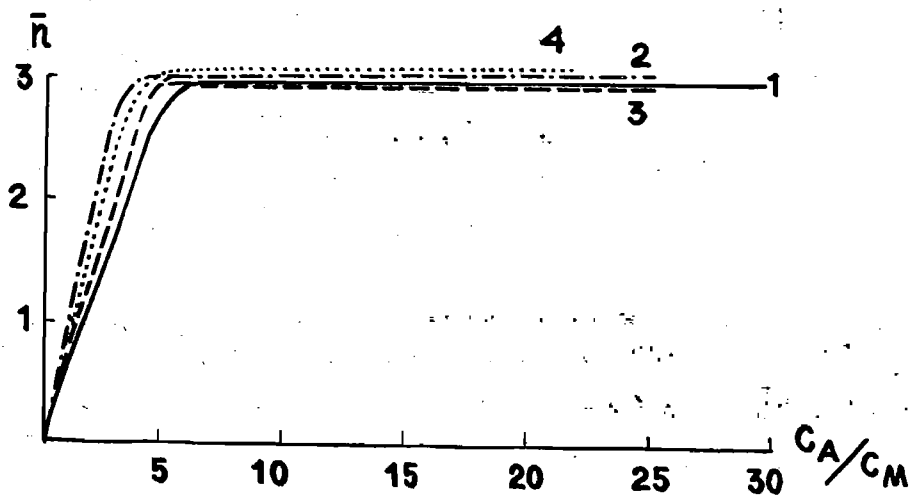


Рис. 5. Функции образования соединений *n*-оксидитиобензойной кислоты в зависимости от избытка лиганда в растворе: 1 —  $\text{Ni}^{2+}$  (рН 4); 2 —  $\text{Cd}^{2+}$  (рН 9); 3 —  $\text{Co}^{2+}$  (рН 9); 4 —  $\text{Fe}^{3+}$  (рН 4).

Для определения состава соединения  $\text{Ni}^{2+}$  при рН 5 применяли метод сдвига равновесия и метод Асмуса [3]. Полученные данные показывают, что ионы  $\text{Ni}^{2+}$  при рН 5 взаимодействуют с *n*-оксидитиобензойной кислотой в отношении 1 : 2.

На основании полученных данных разработан экстракционно-фотометрический метод определения никеля, который опубликован в другом месте [4].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Рудзит, И. В. Зуйка, С. Я. Пастаре, Э. Ю. Янсон. Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1970, 117, 124. 2. Я. П. Скривелис, Э. Ю. Янсон, А. О. Абелтэнь, Р. С. Лаздынь. Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1967, 88, 69. 3. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений, под ред. В. М. Вдовенко. «Химия», М.—Л. 1964, 43—46. 4. Г. П. Рудзит, С. Я. Пастаре, Э. Ю. Янсон. ЖАХ 1970, 25.

DIE EINWIRKUNG DER *p*-OXYDITHIOBENZOESÄURE MIT METALLIONEN

S. Pastare, G. Rudzitis, E. Jansons

## ZUSAMMENFASSUNG

Bei Einwirkung der *p*-Oxydithiobenzoesaure mit Metallionen bilden sich innere Komplexverbindungen, die in organische Lösungsmittel extrahierbar sind. Durch Anwendung von radioaktiven Isotopen ist die Extraktion erforscht worden. Mit spektrofotometrischen Methoden sind die Zusammensetzungen der Verbindungen von Nickel, Zink, Kobalt, Eisen und Cadmium bestimmt worden.

УДК 543.70+547.54

С. Я. Пастаре, Г. П. Рудзит, Э. Ю. Янсон

Поступило 27 VI 1969

### ТЕТРАЭТИЛАММОНИЕВАЯ СОЛЬ 1-ОКСИ-2-ДИТИОНАФТОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Разработана методика получения кристаллической тетраэтиламмонической соли 1-окси-2-дитионафтойной кислоты.

1-Окси-2-дитионафтойная кислота предложена в качестве реагента для фотометрического определения никеля [1]. Однако кислота и ее растворы очень неустойчивы, в связи с чем авторы рекомендуют каждый день производить перекристаллизацию кислоты.

Нами найдено, что в качестве аналитического реагента лучше использовать тетраэтиламмониевую соль 1-окси-2-дитионафтойной кислоты, которая при хранении в закрытом сосуде устойчива продолжительное время.

1-Окси-2-дитионафтойную кислоту получили по ранее описанной методике [2]. Тетраэтиламмониевую соль получили аналогично тетраэтиламмониевой соли  $\alpha$ -дитионафтойной кислоты [3].

50 г  $\alpha$ -нафтола смешивают с эквимолярным количеством (55 г) этилксантогената калия и прибавляют этанол до получения полужидкой однообразной массы. Нагревают при температуре 100° в автоклаве или в герметически закрытой толстостеклянной склянке в течение около 16 часов. После охлаждения содержимое склянки переносят в горячую воду и прибавляют в избытке разбавленную  $H_2SO_4$ . При этом выделяется 1-окси-2-дитионафтойная кислота в виде красного кристаллического вещества. Кислоту растворяют в 1—2 н. растворе NaOH. К раствору прибавляют насыщенный раствор иодида тетраэтиламмония. Выпавший осадок отфильтровывают и дважды перекристаллизовывают из воды.

Полученная таким образом соль представляет собой кристаллическое вещество коричневого цвета, которое хорошо растворяется в хлороформе, этаноле и водных растворах щелочей. Цвет раствора — ярко-красный. Соль плохо растворяется в воде, эфире, четыреххлористом углероде, бензоле, толуоле и *n*-гексане.

Данные элементного анализа:

Найдено (%): С — 64,64; Н — 7,47; S — 18,31; N — 3,71;  $HOС_{10}H_6CSSN(C_2H_5)_4$ . Вычислено (%): С — 65,00; Н — 7,60; S — 18,40; N — 4,00.

На рис. 1 приведен спектр поглощения хлороформенного раствора тетраэтиламмониевой соли 1-окси-2-дитионафтойной кислоты.

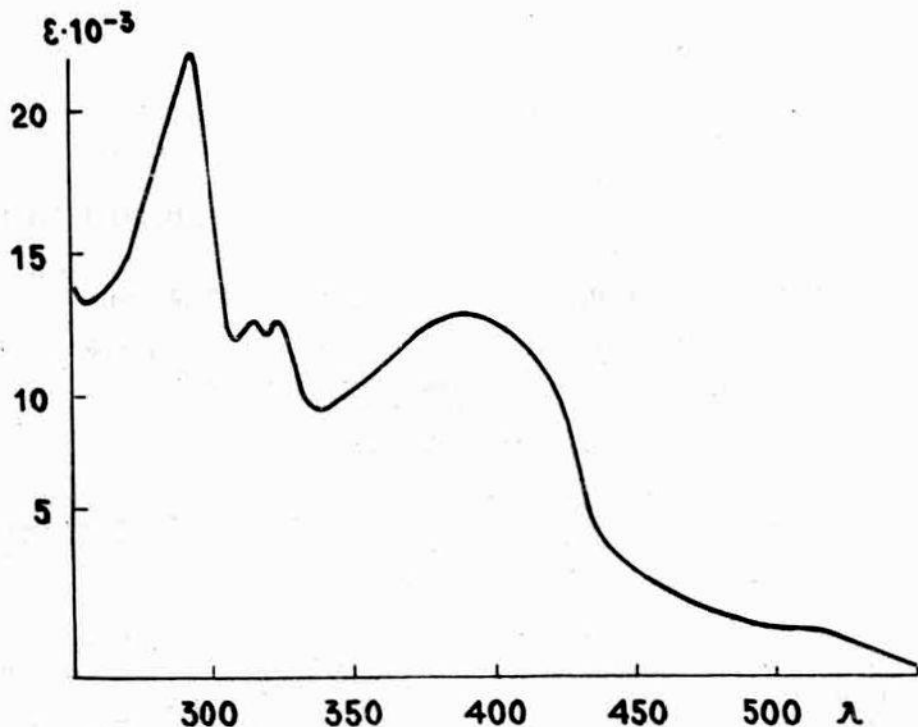


Рис. 1. Спектр поглощения раствора тетраэтиламмониевой соли 1-окси-2-дифтенолной кислоты в хлороформе. Концентрация соли  $4,6 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. B. Janik, H. Gawron. *Microchim. Acta*, 1967, 5, 843.
2. R. Pribrom, C. Glücksmann. *Monatsh. Chem.*, 1894, 15, 607.
3. М. Д. Гертнер, Ю. А. Банковский, Э. Ю. Янсон. Авторское свидетельство № 185907 от 8 октября 1964 года. — Бюллетень изобретений, 1966, 12 IX.



УДК 543.70+547.54

Г. П. Рудзит, И. В. Зуйка, С. Я. Пастаре, Э. Ю. Янсон

## СИНТЕЗ И ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ НЕКОТОРЫХ ОКСИДИТИОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Поступило 26 VI 1969

Разработан новый метод синтеза *n*-оксидитиобензойной кислоты из фенола и этилксантогената калия. Известными методами синтезированы 2,4-диоксидитиобензойная и 6-метил-2,4-диоксидитиобензойная кислоты. Изучены инфракрасные спектры *n*-оксидитиобензойной и 2,4-диоксидитиобензойной кислот.

При взаимодействии ароматических альдегидов с полисульфидом аммония образуются дитиокарбоновые кислоты 1—4. По этому методу нами впервые синтезирована *n*-оксидитиобензойная кислота.

Оксидитиокарбоновые кислоты легко получают из полифенолов и этилксантогената калия 5,6. В литературе нет сведений о взаимодействии фенола с этилксантогенатом калия. Нами установлено, что фенол также взаимодействует с этилксантогенатом калия с образованием дитиокарбонной кислоты, которую нам удалось идентифицировать как *n*-оксидитиобензойную кислоту.

Нами впервые синтезирована также 6-метил-2,4-диоксидитиобензойная кислота из орцина и этилксантогената калия.

2,4-диоксидитиобензойная кислота была синтезирована по известной методике [6].

Для идентификации синтезированных соединений нами были изучены ИК-спектры поглощения. В ИК-спектре *n*-оксидитиобензойной кислоты, полученной по первому методу (см. ниже), сильные полосы около  $1600\text{ см}^{-1}$  и  $838\text{ см}^{-1}$  соответствуют поглощению *n*-замещенного бензольного кольца [7]. Сильное поглощение в области  $1170\text{—}1250\text{ см}^{-1}$  обусловлено валентным колебанием C—O и деформационным колебанием O—H, а валентным колебанием C=S соответствует, по-видимому, сильное поглощение при  $1040\text{ см}^{-1}$ .

Идентичность *n*-оксидитиобензойной кислоты, синтезированной по первому и второму методу подтверждается изучением ИК-спектров ее соединения с цинком. Спектры соединения *n*-оксидитиобензойной кислоты с цинком, синтезированного обоими методами, абсолютно идентичны (рис. 1). Полосы около  $1600\text{ см}^{-1}$  и  $836\text{ см}^{-1}$  соответствуют поглощению *n*-замещенного бензольного кольца, а сильные полосы в области  $1170\text{—}1250\text{ см}^{-1}$  и при  $1000\text{ см}^{-1}$  обусловлены поглощением групп COH и C=S, соответственно.

В ИК-спектре 2,4-диоксидитиобензойной кислоты, синтезированной из резорцина, полосы при  $840\text{ см}^{-1}$ ,  $925\text{ см}^{-1}$  и около  $1600\text{ см}^{-1}$  соответствуют поглощению 1, 2, 4-замещенного бензольного кольца [7], а сильные полосы в области  $1190\text{—}1250\text{ см}^{-1}$  и при  $1125\text{ см}^{-1}$  связаны с погло-

щением  $\text{C=O}$  и  $\text{C=S}$  групп, соответственно. Джонс с сотрудниками [8] также обнаружили в спектре 2,4-диоксидитиобензойной кислоты полосу при  $1125 \text{ см}^{-1}$ , которая, по их мнению, соответствует колебаниям  $\gamma (\text{C=S})$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Инфракрасные спектры.** ИК-спектры были получены на инфракрасном спектрофотометре UR-10 с  $\text{NaCl}$  оптикой в области  $700\text{--}1800 \text{ см}^{-1}$ . Образцы снимались в виде жидкой пленки, а также запрессованные в КВг таблетках.

#### *n*-Оксидитиобензойная кислота.

Первый метод: 50 г *n*-оксидитиобензойной кислоты растворяют в 150 мл этанола и прибавляют 150 мл раствора полисульфида аммония. Кипятят в течение 30 минут в колбе с обратным холодильником. Раствор фильтруют и к фильтрату прибавляют избыток 2—3 н.  $\text{HCl}$ . При этом выпадает *n*-оксидитиобензойная кислота в виде красной маслообразной жидкости, которую после отстаивания отделяют при помощи делительной воронки. Кислота имеет очень неприятный запах. Она нерастворима в воде, но легко растворима в этаноле, ацетоне, эфире, хлороформе и бензоле.

Второй метод. 125 г фенола смешивают с эквимолярным количеством (215 г) этилксантогената калия и прибавляют этанол до получения полужидкой однообразной массы. Нагревают при температуре  $100^\circ$  в автоклаве или в герметически закрытой толстостенной склянке в течение около 16 часов. После охлаждения содержимое склянки переносят в горячую воду и прибавляют избыток 4 н.  $\text{HCl}$ . Выделяется *n*-оксидитиобензойная кислота в виде маслообразной жидкости красного цвета.

**Соединение *n*-оксидитиобензойной кислоты с цинком.** *n*-Оксидитиобензойную кислоту вносят в водную суспензию карбоната бария при постоянном перемешивании кипятят около часа. В растворе образуется бариевая соль *n*-оксидитиобензойной кислоты красного цвета. Прозрачный раствор сливают с осадка и прибавляют к нему раствор сульфата цинка. Выпадает соединение *n*-оксидитиобензойной кислоты с цинком в виде оранжевого осадка. Для очистки соединения, его растворяют в этаноле, стфильтровывают нерастворившиеся частицы и снова осаждают соединение цинка прибавлением воды к этанольному раствору.

Полученное соединение подвергалась элементному анализу. Цинк определяют экстракционно-фотометрическим методом при помощи 8-меркаптохинолина после окисления органической части перекисью водорода и концентрированной серной кислотой. Данные анализа показывают, что синтезированное соединение соответствует составу  $\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_5\text{OSS})_2$ .

Найдено %:  $\text{Zn} — 16,35$ ;  $\text{S} — 31,35$ ;  $\text{C} — 41,64$ ;  $\text{H} — 2,56$ . Вычислено %:  $\text{Zn} — 16,25$ ;  $\text{S} — 31,76$ ;  $\text{C} — 41,68$ ;  $\text{H} — 2,48$ .

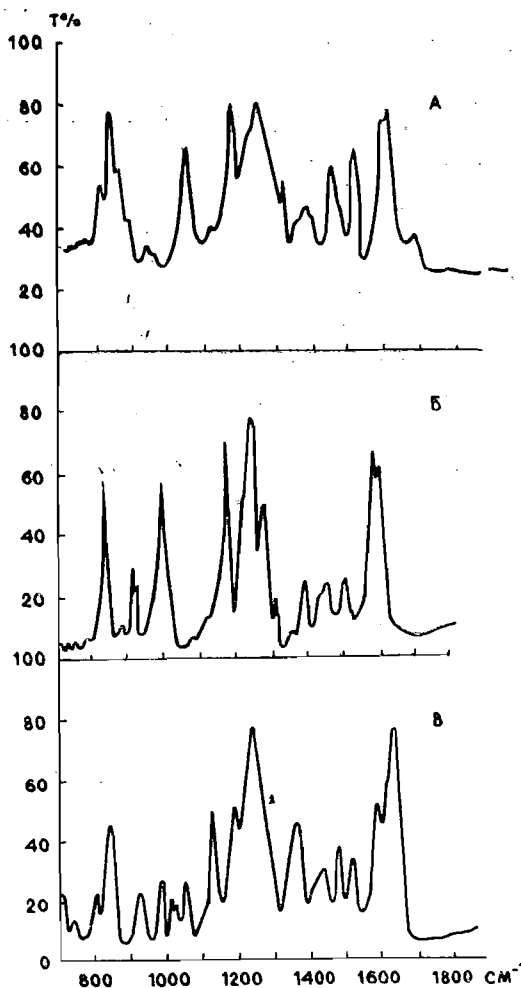


Рис. ИК-спектры, а — *n*-оксидитиобензойная кислота, б — соединение *n*-оксидитиобензойной кислоты с цинком, в — 2,4-диоксидитиобензойная кислота.

**6-Метил-2,4-диоксидитиобензойная кислота.** Получают аналогично *p*-оксидитиобензойной кислоте с применением орцина и этилксантогената калия в качестве исходных веществ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. G. Brunì. — *India Rubber Journ.* 1922, **64**, 937; *C.*, 1923, **2**, 261. 2. Герм. пат. 403123, от 22 декабря 1922 года; *C.*, 1925, **1**, 1240. 3. G. Brunì, T. G. Levi. *Atti linc.* 1923, **32**, 5; *C.*, 1923, **3**, 1642. 4. G. Brunì, T. G. Levi. *Gazz.*, 1924, **54**, 389. 5. E. Lippmann, F. Fleissner. *Monatsh. Chem.*, 1888, **9**, 296. 6. E. Lippmann. *Monatsh. Chem.*, 1889, **10**, 617. 7. Л. Беллами. Инфракрасные спектры сложных молекул. ИИЛ. М., 1963. 8. J. Idris Jones, W. Kynaston, J. L. Hales. *J. Chem. Soc.*, 1957, 614.

#### DIE SYNTHESE UND IR-SPEKTREN EINIGER OXYDITHIOKARBONSAUREN

G. Rudzitis, I. Zuika, S. Pastare, E. Jansons

#### ZUSAMMENFASSUNG

Es ist eine neue Methode der Synthese der *p*-Oxydithiobenzoesäure von Phenol und Athylxantogenat Kalium ausgearbeitet worden. Es werden die IR-Spektren dieser Säure, sowie der 2,4-Dioxydithiobenzoesäure und der 6-Methyl-2,4-dioxydithiobenzoesäure, die nach bekannten Methoden synthesiert wurden, aufgenommen und interpretiert.

В. К. Берзиня, Э. Ю. Янсон, Е. А. Ошерова

## ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ НЕКОТОРЫХ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ ГАЛОГЕН- И МЕТИЛПРОИЗВОДНЫХ 8-МЕРКАПТОХИНОЛИНА

Поступило 27 VI 1969

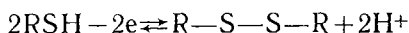
Выяснена возможность потенциометрического определения  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pd}$  (II),  $\text{Mo}$  (VI),  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Ag}^+$  титрованием растворами 4-метил- и 5-бром-8-меркаптохинолинов.

Потенциометрический метод определения оказался примерно в 10 раз менее чувствительным, чем амперометрический, и, пользуясь им, можно определять от 30 до 90  $\mu\text{г}$  ионов металлов в литре раствора.

В некоторых случаях потенциометрический метод является более избирательным, чем амперометрический.

В нашем предыдущем сообщении [1] было описано применение галоген- и метилпроизводных 8-меркаптохинолина для амперометрического определения малых количеств некоторых тяжелых металлов. В настоящей статье изложены результаты исследования возможностей применения этих реагентов для определения тяжелых металлов путем потенциометрического титрования.

Для потенциометрической индикации точки эквивалентности можно использовать изменения потенциала окислительно-восстановительной пары [2]:



В качестве индикаторного электрода можно применять платиновый электрод, потенциал которого зависит от активности реагента в растворе:

а) в случае 5-бром-8-меркаптохинолина, когда дисульфид малорастворим:

$$E = E_0 - 0,03 \lg \frac{(\text{RSH})^2}{(\text{H}^+)^2},$$

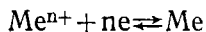
б) в случае 4-метил-8-меркаптохинолина, когда дисульфид относительно хорошо растворим:

$$E = E_0 + 0,03 \lg \frac{(\text{R}-\text{S}-\text{S}-\text{R})(\text{H}^+)^2}{(\text{RSH})^2}.$$

В ходе титрования добавленная в качестве реагента восстановленная форма связывается с ионами металла в виде малорастворимого комплекса. После достижения точки эквивалентности этот процесс практически прекращается и в растворе создается избыток реагента. Поэтому

окислительно-восстановительный потенциал в точке эквивалентности меняется скачкообразно и соответствующие кривые могут быть использованы для индикации точки эквивалентности (см. рис. 1).

Для индикации точки эквивалентности можно использовать также окислительно-восстановительные пары:



В этом случае в качестве индикаторного электрода применяется металлический электрод, потенциал которого зависит от концентрации ионов этого металла в растворе.

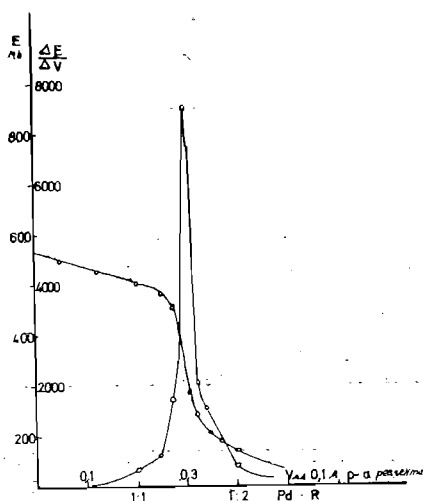


Рис. 1. Титрование 2,12 мг Pd(II) 5-бром-8-меркаптохинолином в среде 1 н. соляной кислоты: 1 — кривая потенциометрического титрования в координатах  $E - V$ ; 2 — та же кривая в дифференциальных координатах  $\frac{\Delta E}{\Delta V} - V$ .

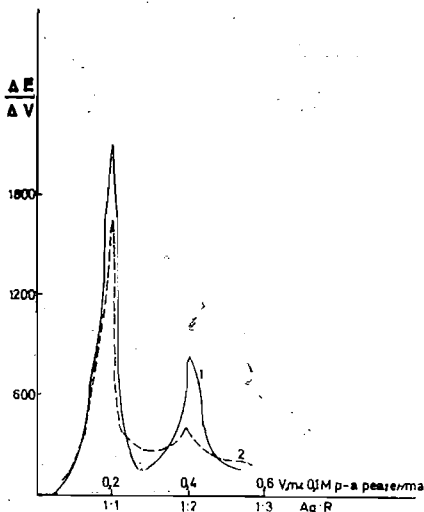


Рис. 2. Влияние присутствия  $\text{Bi}^{3+}$  на дифференциальную кривую потенциометрического титрования  $\text{Ag}^+$  4-метил-8-меркаптохинолином в среде 3 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 1 — дифференциальная кривая потенциометрического титрования 2,14 мг  $\text{Ag}^+$ ; 2 — та же кривая в присутствии 10 мг  $\text{Bi}^{3+}$ .

При титровании ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , Pd (II), Mo (VI),  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  растворами 5-бром- или 4-метил-8-меркаптохинолина наблюдалось резкое изменение потенциала в точке эквивалентности. От прибавления 0,02 мл 0,1 M раствора реагентов потенциал менялся на 100—150 мВ. На вид и высоту скачка потенциала оказывает некоторое влияние кислотность среды, а также присутствие посторонних ионов. Последние обычно уменьшают величину скачка и сглаживают скачок (рис. 2).

В случае титрования сильно разбавленных растворов величина скачка уменьшается и индикация точки эквивалентности становится невозможной. Однако при высокой концентрации титруемого вещества выпадает большое количество осадка, что вызывает пассивизацию электрода. Поэтому для титрования рекомендуется брать 1—2 мл 0,01 M раствора соли металла и разбавить фоновым раствором до 20 мл.

Титрование солей серебра было проведено как с помощью платинового индикаторного электрода, так и с помощью серебряного электрода. В последнем случае потенциал является более устойчивым, особенно в слабокислой и нейтральной среде, когда возрастает скорость окисления

реагента кислородом воздуха. В случае применения платинового электрода величина скачка несколько больше, однако для успешного проведения титрования в слабнокислой и нейтральной среде рекомендуется предварительно освободить фоновый раствор от растворенного кислорода пропусканием через него азота.

При определении серебра независимо от применяемого индикаторного электрода в сильноокислой среде появляется еще один скачок потенциала, соответствующий молярному отношению  $Ag:R=1:2$  (рис. 3). Ве-

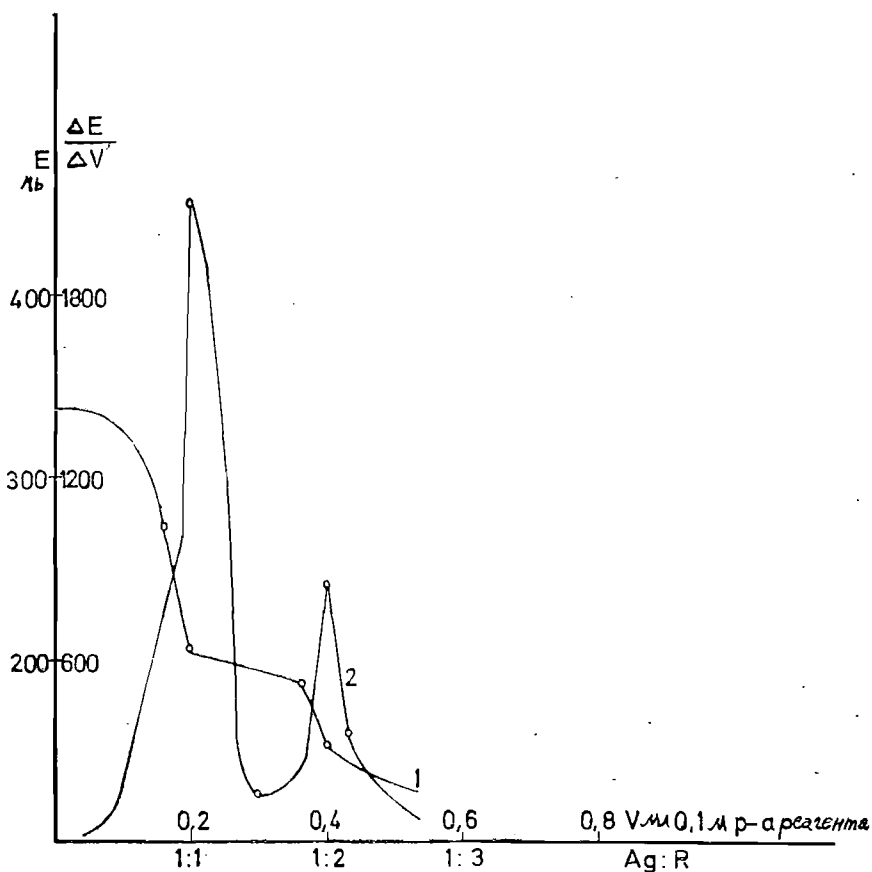


Рис. 3. Потенциометрическое титрование 2,14 мг  $Ag^+$  5-бром-8-меркаптохинолином в среде 2 н. серной кислоты: 1 — кривая потенциометрического титрования в координатах  $E - V$ ; 2 — та же кривая в координатах  $\frac{\Delta E}{\Delta V} - V$ .

личина этого скачка около 50 мв. Причиной его появления, по-видимому, является протекающее в кислой среде образование соединения  $AgR \cdot HR$ . Таким образом, в начале титрования выпадает желтый осадок состава  $AgR$ , а в дальнейшем идет образование еще и соединения  $AgR \cdot HR$  (красный осадок). В слабнокислой и в нейтральной средах это не наблюдается, и в этих условиях, разумеется, образуется только одно соединение  $AgR$ .

Потенциометрическое титрование растворов солей серебра 5-бром-, 3-бром- и 4-метил-8-меркаптохинолинами оказалось возможным в широком диапазоне кислотности среды, от 0,1 н. до 6 н. раствора по отно-

шению к серной кислоте. В сильноокислой среде кривые титрования несколько сглаживаются и точка конца титрования не совсем точно соответствует точке эквивалентности. Поэтому в сильноокислой среде получают завышенные результаты. Причиной этого может быть частичное образование комплексного соединения  $AgR \cdot HR$ . Титрование 4-метил-8-меркаптохинолином возможно также в присутствии ацетатной буферной смеси, однако эта среда для титрования все же является менее подходящей по причинам, изложенным выше. Методом потенциометрического титрования можно определять от 0,538 до 4,308 мг серебра в 20 мл раствора. Точность определения 0,5—2%. Результаты определения серебра в присутствии некоторых посторонних ионов 4-метил-8-меркаптохинолином на фоне 3 н. серной кислоты представлены в табл. 1.

Таблица 1

**Определение серебра 4-метил-8-меркаптохинолином в присутствии посторонних ионов**

(взято 2,154 мг серебра, раствор 3 н. по отношению к серной кислоте, серебряный индикаторный электрод)

Посторонний элемент	Количество мг	Отношение Ад : Не	Найдено Ад, мг	Погрешность, %
$Bi^{3+}$	40	1 : 18	2,180	+1,2
$Ni^{2+}$	80	1 : 37	2,190	+1,6
$Fe^{3+}$	50	1 : 23	2,198	2,1
$Zn^{2+}$	1000	1 : 460	2,160	+0,3
$Pb^{2+}$	100	1 : 46	2,144	-0,5
$Cu^{2+}$	5,12	1 : 2,3	2,180	+1,2

Как видно по данным табл. 1, определению серебра не мешает двухкратный избыток ионов меди, а также большие количества ионов  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ . Мешают определению ионы двухвалентной ртути и палладия. Метод определения серебра был проверен на анализе медно-серебряного сплава, предусмотренного для изготовления монет. Результаты этих анализов представлены в табл. 2. Метод потенциометрического определения меди был проверен на анализе руд и сплавов [3].

Таблица 2

**Анализ медно-серебряного сплава**

Содержание Ag, %*	Найдено Ag, %	Содержание Cu, %**	Найдено Cu, %
48,03	48,76	51,64	52,10

\* Содержание серебра определено гравиметрически в виде  $AgCl$ .

\*\* Содержание меди определено электрогравиметрическим методом.

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ**

Потенциометрическое определение было проведено как в растворах, содержащих только  $Cu^{2+}$ ,  $Pd(II)$ ,  $Mo(VI)$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ag^+$ , так и в растворах, содержащих еще другие катионы. По сравнению с амперометрическим титрованием оно является менее чувствительным методом анализа. Минимальные количества ионов металлов, определяемые методом амперометрического титрования с помощью тех же реагентов, примерно в 10 раз меньше, чем в случае потенциометрического титрования. Так

например, 5-бром-8-меркаптохинолином успешно можно определять медь в количествах 0,06 мг в 20 мл раствора в присутствии больших количеств посторонних ионов. Методом же потенциметрического титрования это возможно, если медь присутствует в растворе в количестве 0,6 мг в 20 мл и больше. Необходимо отметить также то, что при определении малых количеств ионов металлов точность индикации точки эквивалентности уменьшается, так как раствор реагентов прибавляется относительно большими порциями (по 0,02 мл). Допустимые количества посторонних элементов в случае амперометрического определения также выше, чем в случае потенциметрического определения.

Однако в некоторых случаях потенциметрический метод все же является более избирательным, чем амперометрический. Так например, при анализе смеси катионов  $\text{Ag}^+ + \text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pd (II)} + \text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pd (II)} + \text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pd (II)} + \text{Pt (IV)}$  на кривых титрования наблюдается скачок потенциала, соответствующий оттитрованию того иона металла, который в данной среде образует с реагентом более прочное соединение. Так, в присутствии 3 н. серной кислоты 4-метил-8-меркаптохинолином можно определять серебро в присутствии двухкратного избытка ионов меди, палладия при четырехкратном избытке ионов меди, палладия при двухкратном избытке четырехвалентной платины, палладия в присутствии такого же количества ионов двухвалентной ртути. Амперометрический метод анализа такой возможности не дает.

В случае потенциметрического титрования несколько шире круг веществ, которые могут быть использованы для маскировки побочных катионов. Так например, при определении двухвалентного палладия трехвалентное золото можно восстанавливать до металлического состояния с помощью двухвалентных ионов железа. При этом небольшие количества двух- и трехвалентных ионов железа не мешают. В случае определения серебра медь можно маскировать комплексоном (рН 6,2). Если применять амперометрический метод определения, тогда незначительные количества этих восстановителей вызывают появление высоких токов окисления и определение становится невозможным.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве реагентов для потенциметрического определения ионов металлов применялись 5-бром- и 4-метилпроизводные 8-меркаптохинолина. Их спиртовые, сернокислые или солянокислые растворы готовились по точной навеске концентрацией  $1 \cdot 10^{-1}$  моль/л. Концентрация растворов реагентов, кроме того, проверялась потенциметрическим титрованием стандартного раствора соли серебра.

Для создания фона использовались растворы серной кислоты и соляной кислоты различной концентрации, от 0,1 н. до 6 н., а также буферная смесь хлорида калия и соляной кислоты (рН 1 и 2) и ацетатная буферная смесь (рН от 4 до 6,2). Объем фонового раствора 20 мл.

Для титрования  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pd (II)}$ ,  $\text{Mo (VI)}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Ag}^+$  в качестве индикаторного электрода применялся платиновый электрод (провода длиной 7 мм), а для титрования  $\text{Ag}^+$  также и серебряный электрод (провода длиной 5 мм). Платиновый электрод очистили погружением в теплую азотную кислоту (1:1), серебряный — обмыванием спиртом, потом дист. водой.

В качестве электрода сравнения применялся насыщенный каломельный электрод. Измерения проводились на приборах ЛП-58 и Multoskop V, работающих по обычной компенсационной схеме. Для нахождения точки эквивалентности использовались дифференциальные кривые.

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Берзиня, Э. Ю. Янсон, В. А. Седола. Уч. зап. Латв. ГУ, 1967, 88, 75.
2. В. К. Берзиня, Э. Ю. Янсон. Уч. зап. Латв. ГУ (в печати). 3. В. К. Берзиня, Э. Ю. Янсон, Р. А. Приедите. Уч. зап. Латв. ГУ (в печати).



**POTENTIOMETRISCHE BESTIMMUNG VON EINIGEN METALLIONEN MITTELS  
HALOGEN- UND METHYLDERIVATEN DES 8-MERCAPTOCHINOLINS****V. Bērziņa, E. Jansons, E. Ošerova****ZUSAMMENFASSUNG**

Es wurde festgestellt, daß eine potentiometrische Bestimmung von Silber, Palladium (II), Molybdän (VI), Kupfer (II) und Zink mittels 5-Brom-8-mercaptochinolin und 4-Methyl-8-mercaptochinolin möglich ist. Die Empfindlichkeit der amperometrischen Titrationsmethode ist ungefähr zehn mal größer als die der potentiometrischen Titrationsmethode. So kann man potentiometrisch mittels dieser Reagenzien die schweren Metallionen in Konzentration von 30 bis 90 mg/l bestimmen. In einigen Fällen hat die potentiometrische Bestimmungsmethode den Vorteil einer etwas größeren Selektivität.

В. К. Берзиня, Э. Ю. Янсон

## ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ГАЛОГЕН- И МЕТИЛПРОИЗВОДНЫХ 8-МЕРКАПТОХИНОЛИНА

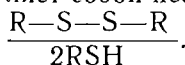
Поступило 26 VI 1969

Окисление исследуемых галоген- и метилпроизводных 8-меркаптохинолина на платиновом аноде является необратимым процессом.

Относительно высокие положительные значения  $E_{1/2}$  и  $E_p$  в кислой среде свидетельствуют о весьма слабых восстановительных свойствах исследуемых реагентов в этих средах.

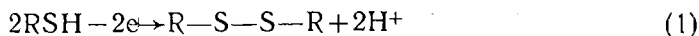
Изменение значений  $E_p$  находится в прямой зависимости от показателя кислотности  $pK_{SH}$  этих реагентов.

Ранее нами было сообщено о возможности применения галоген- и метилпроизводных 8-меркаптохинолина для амперометрического определения малых количеств тяжелых металлов [1]. Эти реагенты могут быть использованы также для потенциометрического титрования ионов таких металлов, как цинк, висмут, молибден и др. с помощью платинового электрода [2]. Поэтому теоретический и практический интерес представляет собой исследование окислительно-восстановительных свойств систем



Настоящая статья посвящена изучению этих свойств в случае 5-хлор-8-меркаптохинолина (5—Cl—R), 5-бром-8-меркаптохинолина (5—Br—R), 3-бром-8-меркаптохинолина (3—Br—R), 4-метил-8-меркаптохинолина (4—CH<sub>3</sub>—R) и сравнению со свойствами 8-меркаптохинолина (R).

Ранее нами было установлено, что в реакции электрохимического окисления этих реагентов на платиновом аноде участвуют ионы водорода и эти реакции протекают согласно уравнению [1].



Анализ вольтамперных кривых, снятых при различной кислотности позволяет выяснить, является ли электрохимическое окисление исследуемых реагентов на платиновом аноде обратимым или необратимым процессом [3]. Для этой цели нами строился график зависимости  $\lg \frac{i}{i_d - i}$  от

$E$  и определялся наклон полученной прямой.

$E$  и  $i$  потенциал и сила тока в заданной точке вольтамперной кривой,  $i_d$  величина диффузионного тока.

Из уравнения обратимой полярографической анодной волны

$$E = E_{1/2} - \frac{0,059}{n} \lg \frac{i}{i_d - i}, \quad (2)$$

видно, что в случае двухэлектронного процесса наклон прямой предлогарифмический множитель) должен равняться  $\frac{0,059}{2} = 0,0295$ .

Для необратимого процесса предлогарифмический множитель принимает следующий вид:  $\frac{0,059}{\alpha \cdot n}$ , где  $\alpha$  — коэффициент переноса заряда, при этом  $< 1$ . Таким образом, в случае необратимого процесса значение предлогарифмического множителя должно быть выше, чем в случае обратимого процесса. Полученные нами значения предлогарифмического множителя от 0,10 до 0,21 свидетельствуют о необратимости процесса окисления исследуемых реагентов на платиновом аноде. Из уравнения (2) графическим путем был определен потенциал полуволны  $E_{1/2}$ , т. е. этот потенциал был определен как потенциал, при котором  $\lg \frac{i}{i_d - i}$  равен нулю.

Полученные значения  $E_{1/2}$ , а также значения предлогарифмических множителей, характеризующих наклон прямой, выражающей зависимость  $\lg \frac{i}{i_d - i}$  от  $E$ , представлены в таблице 1. Кроме того зависимость

$\lg \frac{i}{i_d - i}$  от  $E$  в присутствии 1 н. соляной кислоты для 4-метил-8-меркаптохинолина показана на рис. 1.

Соответствующие вольтамперные кривые имеют вид, показанный на рис. 2.

Для более полной характеристики окислительно-восстановительных свойств исследуемых реагентов были определены значения реальных окислительно-восстановительных потенциалов в различных средах и по-

Таблица 1

Значения  $E_{1/2}$  и предлогарифмического множителя производных 8-меркаптохинолина в различных средах

Среда	$E_{1/2}$ в (Нас. К. Э.)				Предлогарифмический множитель			
	5-Cl-R	5-Br-R	3-Br-R	4-CH <sub>3</sub> -R	5-Cl-R	5-Br-R	3-Br-R	4-CH <sub>3</sub> -R
0,1 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	—	—	0,63	—	—	—	0,15
1 н. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,65	0,68	0,58	0,65	0,19	0,16	0,17	0,15
2 н. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,68	0,69	0,60	0,66	0,19	0,19	0,18	0,14
3 н. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,72	0,70	0,62	0,67	0,18	0,17	0,18	0,17
6 н. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,73	0,71	0,69	0,69	0,20	0,18	0,20	0,16
0,1 н. HCl	—	—	—	0,62	—	—	—	0,17
1 н. HCl	0,65	0,67	0,56	0,65	0,19	0,17	0,17	0,17
2 н. HCl	0,67	0,70	0,59	0,66	0,20	0,20	0,21	0,19
0,1 н. HNO <sub>3</sub>	—	—	—	0,63	—	—	—	0,17
1 н. HNO <sub>3</sub>	0,65	0,68	0,56	0,65	0,15	0,18	0,17	0,15
KCl — HCl буферная смесь pH = 1	—	—	—	0,64	—	—	—	0,17
KCl — HCl буферная смесь pH = 2	—	—	—	0,62	—	—	—	0,12
Ацетатная буферная смесь pH = 6,2	—	—	—	0,55	—	—	—	0,10

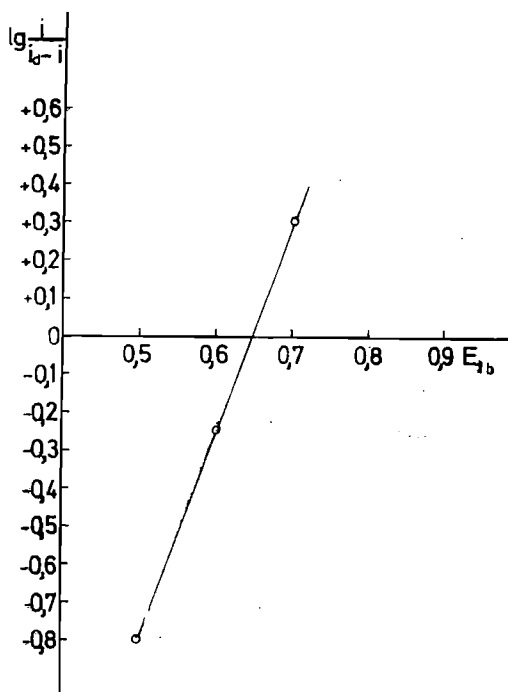


Рис. 1. Зависимость  $\lg \frac{i}{i_a - i}$  от  $E$  на фоне 1 н. HCl для  $2 \cdot 10^{-4}$  М раствора 4-CH<sub>3</sub>-R

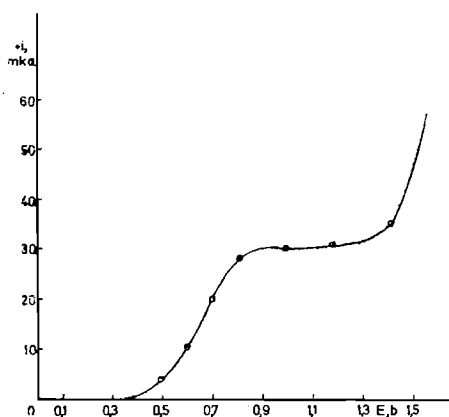


Рис. 2. Вольтамперная кривая  $2 \cdot 10^{-4}$  М раствора 4-CH<sub>3</sub>-R на фоне 1 н. HCl.

лученные данные сопоставлены с реальными окислительно-восстановительными потенциалами 8-меркаптохинолина, измеренными в аналогичных условиях. Полученные значения этих потенциалов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Реальные окислительно-восстановительные потенциалы  $E_p$  производных 8-меркаптохинолина в различных средах

Среда	$E$ реальный, в (нас. Н. Э.)				
	R	5-Cl-R	5-Br-R	3-Br-R	4-CH <sub>3</sub> -R
0,1 н. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,19	0,21	0,21	0,24	0,19
1 н. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,25	0,26	0,26	0,27	0,25
2 н. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,26	0,27	0,27	0,29	0,25
3 н. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,26	0,27	0,31	0,32	0,26
6 н. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,31	0,32	0,31	0,33	0,30
0,1 н. HCl	0,18	0,18	0,18	0,19	0,17
1 н. HCl	0,20	0,22	0,22	0,22	0,20
2 н. HCl	0,21	0,24	0,27	0,27	0,22
0,1 н. HNO <sub>3</sub>	0,18	0,20	0,21	0,24	0,19
1 н. HNO <sub>3</sub>	0,21	0,25	0,27	0,27	0,21
KCl — HCl буферная смесь рН = 1	0,18	0,18	0,16	0,18	0,17
KCl — HCl буферная смесь рН = 2	0,15	—	—	—	0,12
Ацетатная буферная смесь рН = 6,2	0,06	—	—	—	0,07
Боратная буферная смесь рН = 8,08	-0,02	—	—	—	-0,05

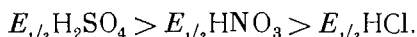
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вольтамперные кривые сняты для  $2 \cdot 10^{-4}$  М растворов реагентов 5—Cl—R, 5—Br—R, 3—Br—R и 4—CH<sub>3</sub>—R на обычной установке амперометрического титрования (вращающийся платиновый анод и насыщенный каломельный электрод сравнения). Отсчет силы тока делается через 30 сек после изменения потенциала.

Реальные окислительно-восстановительные потенциалы были измерены для растворов такой же концентрации реагентов. Измерение проводилось следующим образом. 1 мл 0,01 М раствора реагента разбавили соответствующим фоновым раствором до 50 мл и поместили в ячейку для измерений. Фоновый раствор перед измерением освободили от растворенного кислорода пропусканием через него потока азота. Ячейка закрывалась крышкой, имеющей 4 отверстия: для индикаторного тонкослойного платинового электрода, для насыщенного хлорсеребряного погруженного электрода сравнения и для входа и выхода азота. Измерения потенциала осуществлялись на лабораторном рН-метре-милливольтметре ЛПМ-60М в атмосфере азота. Отсчет потенциала проводился через 2—3 минуты после полной его стабилизации. Для лучшего сравнения результатов полученные значения потенциалов выражены относительно насыщенного каломельного электрода.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Так как в реакции электрохимического окисления (I) принимают участие ионы водорода, ход вольтамперных кривых зависит от кислотности раствора. Величина  $E_{1/2}$ , которая не зависит от концентрации деполаризатора в растворе, все же зависит от кислотности среды. С увеличением кислотности  $E_{1/2}$  всех исследуемых реагентов увеличивается.  $E_{1/2}$  в растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> и HCl одинаковой нормальности изменяется закономерно следующим образом



В средах, где вольтамперные кривые имели плохо выраженную диффузионную площадку значения  $E_{1/2}$  не определялись; при pH 2 вольтамперные кривые реагентов 5—Cl—R, 5—Br—R и 3—Br—R не снимались из-за плохой растворимости этих производных. Известно, что в случае обратимого электродного процесса  $E_{1/2}$  окислительно-восстановительной системы практически равен нормальному окислительному потенциалу  $E^0$  этой системы. В случае необратимого электродного процесса значения потенциала полуволны больше нормального потенциала окислительно-восстановительной системы. Эту разность называют полярографическим перенапряжением  $\eta_{1/2}$  [4].

$$\eta_{1/2} = (E_{1/2})_{\text{необр.}} - E^0.$$

Таким образом, в нашем случае полученные значения  $E$  хотя и не равны значениям  $E^0$  системы  $\frac{\text{R—S—S—R}}{2\text{RSH}}$ , но все же по ним можно судить об окислительно-восстановительных свойствах этой системы.

Высокие значения  $E_{1/2}$  в кислой среде свидетельствуют о весьма слабых восстановительных свойствах исследуемых реагентов.

При одинаковой кислотности раствора значения  $E_{1/2}$  в случае реагентов 5—Cl—R и 5—Br—R больше, чем значения  $E_{1/2}$  в случае 3—Br—R и 4—CH<sub>3</sub>—R.

Это указывает на то, что легкость отрыва электронов находится в прямой зависимости от электронакцепторных свойств заместителей (Cl или Br) в *n*-положение по отношению к —SH группе.

В 4-метил- и 3-бром-производных 8-меркаптохинолина заместители находятся в пиридиновом кольце, поэтому меньше влияют на значение  $E_{1/2}$ . Вследствие этого бром в положении -3- хотя и является электрон-акцепторным заместителем, но все же процесс окисления не затрудняет.

При сопоставлении значений  $E_p$  исследуемых реагентов и самого 8-меркаптохинолина, выявляются следующие закономерности: 1) с повышением кислотности в случае всех исследованных реагентов значения  $E_p$  возрастают. Это значит, что в более кислых средах восстановительная способность всех исследуемых реагентов уменьшается. 2) Значения  $E_p$  в средах одной и той же кислотности возрастают обычно в направлении  $4-\text{CH}_3-\text{R} < \text{R} < 5-\text{Cl}-\text{R} < 5-\text{Br}-\text{R} < 3-\text{Br}-\text{R}$ . При этом значения  $E_p$   $5-\text{Cl}-\text{R}$  очень близки  $E_p$   $5-\text{Br}-\text{R}$ . Это находится в полном соответствии с изменением показателя кислотности перечисленных реагентов [5]:

Несоответствие высокого  $E_p$   $3-\text{Br}-\text{R}$  сравнительно низкому  $E_{1/2}$  этого реагента, по-видимому, объясняется низким полярографическим перенапряжением.

Величина предлогарифмического множителя в некоторой мере тоже зависит от кислотности среды. При этом в кислых средах она обычно больше.

Для всех галогенпроизводных значение этой величины выше, чем для 4-метилпроизводного.

В рассмотренных 4-х случаях необратимость процесса анодного окисления  $4-\text{CH}_3-\text{R}$  оказалась наименее выраженной.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Берзиня, Э. Ю. Янсон, В. А. Седола. Уч. зап. Латв. гос. университета, 1967, 88, 75.
2. В. К. Берзиня, Э. Ю. Янсон, Е. Ошерова. Уч. зап. Латв. Г. У. (в печати).
3. Ю. И. Усатенко, Л. М. Куценко. — ЖАХ, 1968, 23, 858.
4. Я. Гейровский, Я. Кута. Основы полярографии. «Мир», М., 1965, 183.
5. Ю. А. Банковский. Меркаптохинолины и их взаимодействие с ионами металлов. Докторская диссертация. Рига, 1968.

#### REDOXEIGENSCHAFTEN EINIGER HALOGEN- UND METHYLDERIVATE DES 8-MERCAPTOCHINOLINS

V. Bērziņa, E. Jansons

#### ZUSAMMENFASSUNG

Die elektrochemische Oxydation der untersuchten Halogen- und Methyl-derivate des 8-Mercaptochinolins an der Platinanode verläuft wie ein elektrochemisch nicht umkehrbarer Prozeß.

Hohe Werte des  $E_{1/2}$  und Redoxpotentials  $E_p$  in saurer Lösung zeigen, daß genannte Reagenzien ziemlich schwache Reduktionsmittel sind.

Bei den untersuchten Derivaten ändert sich die Reduktionsfähigkeit im allgemeinen in stetiger Weise mit dem Werte des  $pK_{SH}$ .

В. К. Берзиня, Э. Ю. Янсон, Р. А. Приедите

## АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ И ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ И МОЛИБДЕНА В НЕКОТОРЫХ КОНЦЕНТРАТАХ РУД И В СПЛАВАХ С ПОМОЩЬЮ 5-БРОМ- И 4-МЕТИЛ-8-МЕРКАПТОХИНОЛИНОВ

Поступило 27 VI 1969

Разработаны методы амперометрического и потенциометрического определения меди в концентратах руд и в некоторых сплавах с помощью 5-бром-8-меркаптохинолина и 4-метил-8-меркаптохинолина. Разработан метод амперометрического определения молибдена в легированных сталях этими же реагентами.

В более ранних статьях [1, 2] нами была показана возможность использования 5-бром-8-меркаптохинолина и 4-метил-8-меркаптохинолина для амперометрического и потенциометрического определения малых количеств тяжелых металлов, в частности меди и молибдена. В настоящей статье приводятся данные, полученные при определении этих элементов в промышленных объектах. Определение меди при этом проводилось в концентратах руд и в медных сплавах, а определение молибдена — в легированных сталях.

### ПОДГОТОВКА АНАЛИЗИРУЕМЫХ ОБЪЕКТОВ К ПРОВЕДЕНИЮ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

а) **Концентраты руд.** В зависимости от содержания меди для анализа берут навеску величиной от 0,5 г до 1,0 г. В фарфоровой чашке ее обрабатывают конц. азотной кислотой, а полученный раствор потом на водяной бане выпаривают до небольшого объема. Добавляют дист. воду и отфильтровывают нерастворившийся остаток (если такой имеется). Раствор переносят в 250 мл мерную колбу и разбавляют дист. водой до метки.

б) **Латушь и нейзильбер.** Для анализа берут навеску величиной в 0,2 г и растворяют в азотной кислоте (1 : 1). Раствор упаривают до небольшого объема, потом разбавляют дист. водой и количественно переносят в 250 мл мерную колбу, где разбавляют дист. водой до метки.

в) **Серебряная монета.** Монету весом в 3,58 г растворяют в азотной кислоте (1 : 1). К полученному раствору по каплям прибавляют 2 н. соляную кислоту до полного осаждения нонов серебра, выпавший осадок отфильтровывают и фильтрат количественно переносят в 500 мл мерную колбу, где разбавляют дист. водой до метки. Пипеткой 10 мл полученного раствора переносят в 250 мл мерную колбу, разбавляют до метки и этот раствор используют для анализа.

г) **Дюралюминий и силумин.** Для анализа берут 1 г дюралюминия или 10 г силумина. Навеску растворяют в смеси азотной и серной кислот (30 мл конц. азотной кислоты и 70 мл конц. серной кислоты). Раствор выпаривают до появления белого дыма триоксида серы, потом разбавляют дист. водой и количественно переносят в 250 мл мерную колбу, где объем его дист. водой доводится до метки.

д) **Бронза и фосфорная бронза.** Для анализа берут примерно 0,2 г анализируемых

веществ. Навеску разлагают азотной кислотой (1:1), раствор потом упаривают до небольшого объема. Добавляют 100 мл дист. воды, дают отстояться и отфильтровывают β-оловянную кислоту. Фильтрат количественно переносят в 250 мл мерную колбу и разбавляют дист. водой до метки.

е) **Легированная сталь.** В зависимости от содержания молибдена для анализа берут от 1,0 г до 2,0 г легированной стали. Навеску растворяют в смеси соляной и азотной кислот (40 мл полуконцентрированной соляной кислоты и 2—3 мл конц. азотной кислоты), раствор переносят в 250 мл мерную колбу и подготавливают к анализу по методике, описанной в литературе [3, 4].

В случаях определения меди (концентраты руд, латуни, нейзильбер, серебряная монета, дюралюминий, бронза, фосфорная бронза) содержание определяемого элемента контролировалось в подготовленных для анализа растворах общеизвестным методом электрогравиметрического осаждения [5]. Результаты приведены в табл. 2. Содержание меди в силумине было известно по паспортным данным образца, так же как и содержание молибдена в легированных сталях.

### АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ И МОЛИБДЕНА

Для определения использовалась установка с вращающимся платиновым индикаторным электродом и насыщенным каломельным электродом сравнения. Работа проводилась при потенциале +0,9 в. Рабочими растворами служили сернокислые 0,01 М растворы 5-бром-8-меркаптохинолина или 4-метил-8-меркаптохинолина. Нормальность этих растворов устанавливалась по металлической меди и по металлическому молибдену. Рабочие растворы приливали из микробюретки емкостью в 2 мл. Силу тока измеряли через 30 сек после добавления очередной порции раствора реагента.

В случае определения меди для титрования брали 1 мл приготовленного для анализа раствора. К нему добавили 20 мл фонового раствора. В качестве последнего

Таблица 1

Определение меди в концентратах руд

№	Название ионцентра	Содержание меди по паспорту %	Найдено амперометрически		Найдено потенциометрически 5-бром-8-меркаптохинолином %
			4-метил-8-меркаптохинолином %	5-бром-8-меркаптохинолином %	
1	Зрянковский концентрат	4,00	3,95	3,80	4,20
2	Золототушинский концентрат	2,80	2,95	3,00	3,04
3	Саганский концентрат	2,30	2,20	2,25	2,04
4	Кайрактинский концентрат	7,00	7,19	6,90	
5	Медно-кадмиевый кек № 1	25,84	25,06	25,60	26,04
6	Медно-кадмиевый кек № 2	29,97	29,10	30,20	
7	Медно-кадмиевый кек № 3	29,97	30,15	29,00	
8	Медно-кадмиевый кек № 4	30,29	30,45	29,95	29,98
9	Образец № 5	6,20	6,45	6,30	

Состав анализируемых концентратов по паспорту был следующим (%):

1	Зрянковский концентрат	Pb 42,00 Fe 5,60	Zn 11,00 Sb 0,02	Bi 0,003	SiO <sub>2</sub> 11,3
2	Золототушинский концентрат	Pb 45,20 Fe 9,20	Zn 12,50 Sb 0,085	Bi 0,025	SiO <sub>2</sub> 22,1
3	Саганский концентрат	Pb 48,10 Fe 7,90	Zn 9,30 Sb 0,53	Bi 0,01	SiO <sub>2</sub> 3,58
4	Кайрактинский концентрат	Pb 35,00 Fe 6,90	Zn 7,00 Sb 0,86	Bi 0,01	SiO <sub>2</sub> 8,00
5	Медно-кадмиевый кек № 1	Zn 26,66 Co 0,045	Cd 16,17 Fe 0,33	Sb 0,11 As 0,06	Ni 0,034
6	Медно-кадмиевый кек № 2	Zn 15,33 Co 0,028	Cd 23,53 Fe 0,44	Sb 0,065 As 0,09	Ni 0,0062
7	Медно-кадмиевый кек № 3	Zn 19,66 Co 0,040	Cd 20,73 Fe 0,33	Sb 0,13 As 0,05	Ni 0,075
8	Медно-кадмиевый кек № 4	Zn 22,0 Sb 0,12	Cd 18,23 Ni 0,023	Fe 0,56 Co 0,027	As 0,07
9	Образец № 5	Ge 0,009	In 0,03	Zn 11,3	Fe 7,50



применялся 1 н. раствор серной кислоты при титровании раствором 5-бром-8-меркаптохинолина и буферный раствор с рН 2 (KCl—HCl) при титровании раствором 4-метил-8-меркаптохинолина (если анализируемый объект содержит свинец, тогда применялся 0,5 н. раствор серной кислоты).

Для определения молибдена брали 5 мл приготовленного для анализа раствора. В случаях, когда необходимо маскировать вольфрам (образцы 133-6 и 304), добавляли 1 мл фосфорной кислоты (пл. 1,70), а потом 20%-ный раствор гидрата окиси натрия до рН 2. В случае анализа образца 158 эта операция отпадала. После этого раствор разбавили фоновым раствором (0,5 н. серная кислота в случае титрования раствором 5-бром-8-меркаптохинолина и буферный раствор с рН 2 в случае титрования раствором 4-метил-8-меркаптохинолина).

При определении меди объем фонового раствора был 20 мл, при определении молибдена — 15 мл.

Полученные результаты представлены в таблицах 1, 2, 3.

Определение меди в сплавах

Таблица 2

№	Сплав	Найдено меди электрогравиметрически %	Найдено меди амперометрически		Найдено потенциометрически 5-бром-8-меркаптохинолином %
			4-метил-8-меркаптохинолином %	5-бром-8-меркаптохинолином %	
1	Бронза обычная	89,50	88,68	90,07	88,98
2	Фосфорная бронза	90,81	89,66	90,10	90,05
3	Латунь обычная	61,23	62,07	61,98	61,52
4	Нейзильбер	64,98	64,32	65,21	64,06
5	Дуралюминий	4,33	4,25	4,23	4,36
6	Силумин	0,80	0,75	0,81	0,83
7	Сплав для изготовления серебряных монет	50,64	51,09	50,89	52,19

Определение молибдена в сталях

Таблица 3

№	Название стали	Содержание молибдена по паспорту %	Найдено амперометрически	
			4-метил-8-меркаптохинолином %	5-бром-8-меркаптохинолином %
1	с/о 133-6	0,36	0,33	0,34
2	с/о 304	1,24	1,26	1,25
3	с/о 158	2,23	2,25	2,24

Состав анализируемых сталей по паспорту был следующим (%):

1	с/о 133-6	S 0,006 Si 3,50	Cr 13,72 P 0,22	Ni 14,16 Cr 7,76	W 2,30 Ni 0,60	C 0,50 W 8,18	Mn 0,36 V 2,69
2	с/о 304	C 0,81	Mn 0,59	Si 0,70 V 0,03	Mn 0,87 Co 10,35	P 0,032 Nb 1,08	Cr 13,18
3	с/о 158	C 0,37 Ni 12,71	S 0,008 W 3,03				

### ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ

Потенциометрическое титрование проводили на потенциометре ЛП-58 по обычной компенсационной схеме. В качестве индикаторного применяли платиновый электрод, в качестве электрода сравнения — насыщенный каломельный электрод. Для анализа брали по 10 мл приготовленного раствора. Титрование производили сернокислыми 0,1 М растворами реагентов. Для создания фона применялись такие же растворы, как и в случае амперометрического титрования. Точку эквивалентности индицировали по графику, нарисованному в координатах  $\frac{\Delta E}{\Delta V}$  — V. Полученные результаты приведены в таблицах 1 и 2.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Разработанная методика определения меди и молибдена сравнительно проста, и ее применение в случаях анализа различных объектов дает хорошие результаты. Так как определениям не мешают небольшие количества азотной кислоты, отпадает необходимость полного удаления ее, что сокращает время анализа.

Определение молибдена 5-бром-8-меркаптохинолином и 4-метил-8-меркаптохинолином сходно с определением молибдена 8-меркаптохинолином. Преимуществом однако является то, что в присутствии относительно небольших количеств вольфрама (до отношения 1:1) для 5-бром-8-меркаптохинолина и 1:4 для 4-метил-8-меркаптохинолина) отпадает необходимость маскировать вольфрам. Большие же количества вольфрама маскируются фосфорной кислотой.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Берзиня, Э. Ю. Янсон, В. А. Се<sup>Д</sup>ола. Уч. зап. Латв. ГУ, 1967, 88, 75.
2. В. К. Берзиня, Э. Ю. Янсон, Е. Ошерова. Уч. зап. Латв. ГУ (в печати).
3. В. И. Боговина, В. П. Новак, В. Ф. Мальцев. ЖАХ, 1965, 20, 951.
4. В. И. Спрунович, Ю. И. Усатенко. Зав. лаб., 1965, 31, 263.
5. J. Putniņš, E. Jansons. Kvalitatīvās analīzes praktikums. Rīgā, 1962, 53.

## AMPEROMETRISCHE UND POTENTIOMETRISCHE BESTIMMUNG VON KUPFER UND MOLYBDÄN IN EINIGEN KONZENTRATEN VON ERZEN UND LEGIERUNGEN MITTELS 5-BROM-8-MERCAPTOCHINOLIN UND 4-METHYL-8-MERCAPTOCHINOLIN

V. Bērziņa, E. Jansons, R. Priedite

## ZUSAMMENFASSUNG

Eine amperometrische und potentiometrische Titrationsmethode wurde ausgearbeitet zur Bestimmung in Konzentraten von Erzen und Legierungen Kupfer und Molybdän mittels 5-Brom-8-mercaptochinolin und 4-Methyl-8-mercaptochinolin.

Eine amperometrische Titrationsmethode zur Bestimmung von Molybdän in legierten Stählen mittels denselben Reagenzien ist ausgearbeitet worden.

А. И. Бусев, Г. П. Рудзит, М. Е. Дзинтарниекс

## ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ЭКСТРАКЦИЮ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МОЛИБДЕНА С ТИОГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТОЙ В ПРИСУТСТВИИ КАТИОНОВ ДИФЕНИЛГУАНИДИНЯ

Поступило 4 XI 1969

В последнее время повышается интерес к экстракции элементов в виде ионных ассоциатов. Влияние природы растворителя на экстракцию изучено недостаточно, особенно это относится к экстракции анионных внутрикомплексных соединений с гидрофобными органическими катионами. Ранее нами уже проводились некоторые исследования по экстракции комплексных соединений пяти- и шестивалентного молибдена с тиогликолевой кислотой в присутствии катионов дифенилгуанидиния [1]. При экстракции этих ионных ассоциатов смесями растворителей наблюдается синергетический эффект [2].

Для более глубокого понимания механизма экстракции ионных ассоциатов желательно получить данных о влиянии природы растворителя на экстракцию соединений.

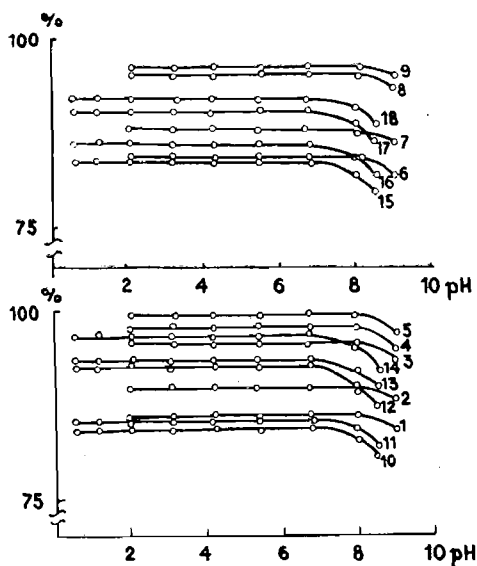


Рис. 1. Влияние кислотности на экстракцию соединений Мо (VI) (1—9) и Мо (V) (10—18) с тиогликолевой кислотой в присутствии хлорида дифенилгуанидиния: 1 и 10 — *n*-амилацетат, 2 и 11 — *n*-бутиловый спирт; 3 и 12 — изоамиловый спирт, 4 и 13 — *n*-трибутилфосфат; 5 и 14 — циклогексанон, 6 и 15 — хлороформ, 7 и 16 — 1, 2-дихлорэтан, 8 и 17 — нитробензол, 9 и 18 — нитрометан.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

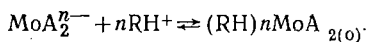
Экстракция соединения Мо (V) с тиогликолевой кислотой изучалась в интервале кислотности от pH 0,5 до pH 9, соответствующего соединения Мо (VI) от pH 2 до pH 9.

К 2,5 мл  $2 \cdot 10^{-3}$  M раствора соединения Мо (V), приготовленного по ранее описанной методике [3], или к 2,5 мл  $1 \cdot 10^{-3}$  M раствора молибдата аммония прибавляли 0,5 мл 1 M раствора тиогликолевой кислоты, 1 мл 1 M раствора хлорида дифенилгуанидиния и доводили объем до 10 мл ацетатным (pH 3—7) или хлоридным (pH 1—2) буферным раствором. Ионная сила водной фазы поддерживалась постоянной (0,5) при помощи KCl. Приготовленные таким образом растворы встряхивали в течение трех минут с равными объемами органического растворителя. Растворители очищались по известным методикам [4,5] и насыщались водой.

Кривые, показывающие зависимость экстракции соединений от кислотности, приведены на рис. 1. Из рис. следует, что соединения экстрагируются во всем интервале кислотности, где они устойчивы [6]. Необходимо отметить, что при  $pH < 1,5$  некоторые кислородосодержащие растворители частично экстрагируют соединения  $Mo(V)$  с тиогликолевой кислотой также в отсутствие катионов дифенилгуанидиния.

При изучении зависимости коэффициента распределения от концентрации катионов дифенилгуанидиния в водной фазе кислотность последней выбиралась оптимальной, т. е.  $pH 2$  для соединения  $Mo(V)$  и  $pH 4,8$  для соединения  $Mo(VI)$ . Концентрация молибдена и тиогликолевой кислоты была постоянной, концентрация хлорида дифенилгуанидиния менялась в пределах от  $0,01 M$  до  $0,1 M$ . Распределение соединений молибдена с тиогликолевой кислотой определялось измерением оптической плотности обеих фаз [1] на спектрофотометре СФ-4А.

Если комплексные анионы  $Mo(V)$  и  $Mo(VI)$  с тиогликолевой кислотой обозначить через  $MoA_2^{n-}$  и катион дифенилгуанидиния через  $RH^+$ , то схематически реакцию экстрагирования можно представить следующим образом:



$$K_{экстр} = \frac{[(RH)_nMoA_2]_{(o)}}{[MoA_2^{n-}][RH^+]^n} = \frac{E}{[RH^+]^n}$$

где  $n=1$  для  $Mo(V)$  и  $n=2$  для  $Mo(VI)$  [1].

При логарифмировании получаем:

$$\lg K_{экстр} = \lg E - n \lg [RH^+].$$

Если катионы дифенилгуанидиния экстрагируются также с другими анионами, присутствующими в водной фазе, то общая концентрация дифенилгуанидина

$$C_{ДФГ} = [R] + [R]_{(o)} + [RH^+] + [(RH)_m A]_{(o)}$$

Таблица 1

Зависимость экстракции соединений  $Mo(V)$  и  $Mo(VI)$  с тиогликолевой кислотой в присутствии хлорида дифенилгуанидиния от физико-химических характеристик растворителей

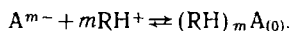
Растворитель	Дипольный момент	Диэлектрическая проницаемость	ВР	lg K	
				Mo(V)	Mo(VI)
Бензол	0	2,28	-1,0	-2,70	-1,70
Хлороформ	1,21	4,81	0	1,75	2,70
1,2-Дихлорэтан	2,06	10,40	0,03	1,83	2,73
n-Бутиловый спирт	1,66	17,00	-0,14	1,75	2,56
n-Амиловый спирт	1,82	14,70	0,70	2,27	3,40
n-Амиллацетат	1,90	4,80	0,58	2,20	3,28
n-Трибутилфосфат	—	8,00	0,78	2,31	3,48
Циклогексанон	2,80	18,30	1,21	2,95	3,91
Нитрометан	3,17	35,87	0,60	2,15	3,30
Нитробензол	3,95	34,85	0,69	2,46	3,39
80% 1,2-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> +					
+20% i-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH			0,94	2,56	3,64
60% 1,2-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> +					
+40% i-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH			0,90	2,60	3,60
40% 1,2-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> +					
+60% i-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH			0,80	2,45	3,50
20% 1,2-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> +					
+80% i-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH			0,34	2,00	3,14
80% 1,2-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> +					
+20% n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH			0,95	2,58	3,65
60% 1,2-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> +					
+40% n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH			0,95	2,48	3,65
40% 1,2-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> +					
+60% n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH			0,77	2,44	3,47
20% 1,2-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> +					
+80% n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH			0,37	2,00	3,07

Примечание: Для смесей приведены объемные соотношения.

При рН 2 и 4,8 концентрации  $[R]$  и  $[R]_{(0)}$  очень незначительны, так как  $K_{RH^+} = 7,6 \cdot 10^{-11}$ . Поэтому

$$C_{D\Phi T} = [RH^+] + [(RH)_m A]_{(0)} = [RH^+] (1 + [A^{m-}] [RH^+]^{m-1} K_1).$$

где  $K_1$  — константа равновесия реакции



Тогда

$$\lg K_{\text{экстр}} = \lg E - n \lg C_{D\Phi T} + n \lg (1 + [A^{m-}] [RH^+]^{m-1} \cdot K_1).$$

Как было ориентировочно установлено,  $K_1 > 10^2$ . При использовании ацетатных или хлоридных буферных растворов  $m=1$ . В таком случае

$$\lg K_{\text{экстр}} = \lg E - n \lg C_{D\Phi T} + n \lg [A^-] \cdot K_1.$$

Для вычисления  $K_{\text{экстр}}$  необходимо знать константы  $K_1$ , которые имеют разные значения для различных растворителей. Из результатов измерения коэффициентов распределения при различных концентрациях ионов дифенилгуанидиния мы вычисляли константы

$$\lg K = \lg E - n \lg C_{D\Phi T} = \lg K_{\text{экстр}} - n \lg [A^-] \cdot K_1 = \lg \frac{K_{\text{экстр}}}{K_1^n} - n \lg [A^-] = \lg \frac{K_{\text{экстр}}}{K_1^n [A^-]^n}$$

$[A^-]$  является постоянной величиной в условиях проведения опыта.

Значения констант  $K$  приведены в табл. 1.

Очень интересна попытка Шмидта, Межова и Новиковой [7] установить эмпирические закономерности для количественной характеристики влияния различных разбавителей на экстракцию. Авторами показано, что для ряда систем влияние природы разбавителей может быть количественно предсказано на основании выведенной шкалы величин ВР («влияние разбавителя»). Эта шкала проверена [7] для экстракции ионных ассоциатов, в которых анионом является галогенидный комплекс металла, а катионом протонизированный амин или фосфорильное соединение.

В настоящей работе предпринята аналогичная попытка для случая экстракции соединений молибдена с тиогликолевой кислотой в присутствии катионов дифенилгуанидиния. По аналогии с работой [7], экстрагентом мы назовем хлорид дифенилгуанидиния, разбавителем — применяемый органический растворитель.

При условии соблюдения линейных соотношений свободных энергий реакций экстрагирования при использовании различных разбавителей:

$$\lg K = \lg K_0 + a \text{ ВР},$$

где  $K$  — константа равновесия реакции при использовании данного разбавителя,  $K_0$  — соответствующая константа при использовании разбавителя, принятого за эталон, ВР («влияние разбавителя») — универсальная константа, характерная для каждого разбавителя и не зависящая от типа экстракционной системы,  $a$  — величина, постоянная для данной реакционной серии, т. е. для определенной экстракционной системы, где все компоненты, кроме разбавителя, одинаковы. В качестве эталона при экстракции аминами авторы работы [7] применяли бензол. Так как в нашем случае бензол экстрагирует соединения очень плохо, применение его как эталона может вызвать большую ошибку. Поэтому мы считали целесооб-

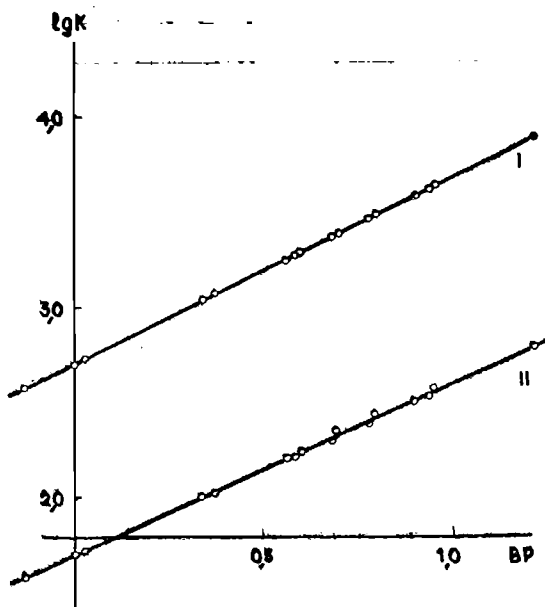


Рис. 2. Зависимость  $\lg K$  от ВР при экстракции соединений Мо (V) и Мо (VI) с тиогликолевой кислотой в присутствии хлорида дифенилгуанидиния: I — Мо (VI); II — Мо (V).

разным принять в качестве эталона хлороформ. Для системы соединение Мо (VI) с тиогликолевой кислотой — хлорид дифенилгуанидиния — органический растворитель (разбавитель) величина  $a$  принята равной единице. Значения ВР, рассчитанные по уравнению представлены в табл. 1.

По данным табл. 1 построена кривая зависимости ВР —  $\lg K$  для соединения Мо (V). Кривые зависимости для Мо (V) и Мо (VI) приведены на рис. 2. Линейная зависимость указывает на одинаковый характер взаимодействия между растворителем и ионными ассоциатами в обоих случаях.

### Выводы

Соединения Мо (V) и Мо (VI) с тиогликолевой кислотой в присутствии хлорида дифенилгуанидиния экстрагируются рядом растворителей во всем интервале рН их существования в водном растворе. Исследована экстракция указанных соединений в зависимости от некоторых физико-химических характеристик растворителей.

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Бусев, Г. П. Рудзит. ЖАХ, 1963, 18, 840.
2. А. И. Бусев, Г. П. Рудзит, М. Е. Дзитарниекс. ЖАХ, 1966, 21, 176.
3. А. И. Бусев, Чжан Фань. Вестн. Моск. ун-та, Сер. II, Химия, 1961, № 2, 36.
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.
6. А. И. Бусев, Чжан Фань. ЖАХ, 1961, 16, 39.
7. В. С. Шмидт, Э. А. Межов, С. С. Новикова. Радиохимия, 1967, 9, 700.

### DER EINFLUß DES LÖSUNGSMITTELS AUF DIE EXTRAKTION VON KOMPLEXVERBINDUNGEN DES MOLYBDÄNS UND DER THIOGLYKOLSÄURE IN GEGENWART VON KATIONEN DES DIPHENYLGUANIDIINIUMS

A. Busev, G. Rudzitis, M. Dzintarnieks

### ZUSAMMENFASSUNG

Die Thioglykolsäurekomplexe des fünfwertigen und des sechswertigen Molybdäns sind mit den Diphenylguanidiniumkationen in organische Lösungsmittel extrahierbar. Die Extraktion erfolgt in demselben pH-Bereich, in dem die Verbindungen in wäßrigen Lösungen beständig sind. Die Abhängigkeit der Extraktion von einigen physikalisch-chemischen Eigenschaften der Lösungsmittel ist untersucht worden.

Д. Х. Муцениеце, В. П. Ошкая

## САМОКОНДЕНСАЦИЯ АНГИДРИДА ГОМОФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Поступило 4 VII 1969

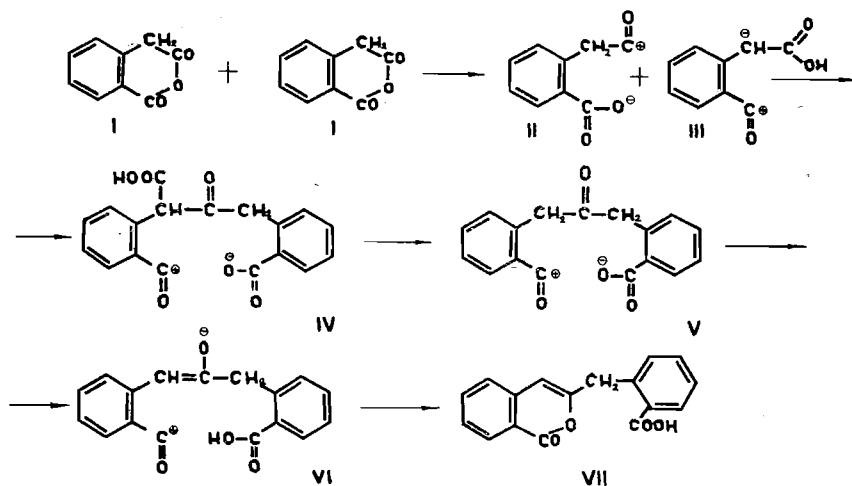
В условиях реакции Перкина самоконденсация ангидрида гомофталевой кислоты не происходит по схеме альдонокротоновой конденсации, но протекает так же, как в растворе пиридина, по пути самоацилирования: после декарбосилизации и внутримолекулярной циклизации выделяется 3-(*o*-карбокисбензил)-изокумарин. Приготовлены некоторые производные последнего и продукта превращения его в щелочной среде — *o,o'*-дикарбокисбензилкетона.

Продолжая наши исследования о реакционной способности циклических ангидридов дикарбоновых кислот, мы обратили наше внимание на ангидрид гомофталевой кислоты (1). Судя по литературным данным, карбонильная активность этого ангидрида практически не изучена. Но несимметрический по своему строению шестичленный ангидрид гомофталевой кислоты содержит также и активную метиленовую группу. В литературе описаны некоторые реакции типа альдольно-кротоновой конденсации, в которых гомофталевый ангидрид участвует как метиленовый компонент; например, в реакциях с альдегидами (1—3). В реакцию с фталевым ангидридом вводится гомофталевая кислота (4), но, так как реакция протекает при температуре 180—190°, можно предполагать, что и здесь реагирует гомофталевый ангидрид, а не свободная кислота.

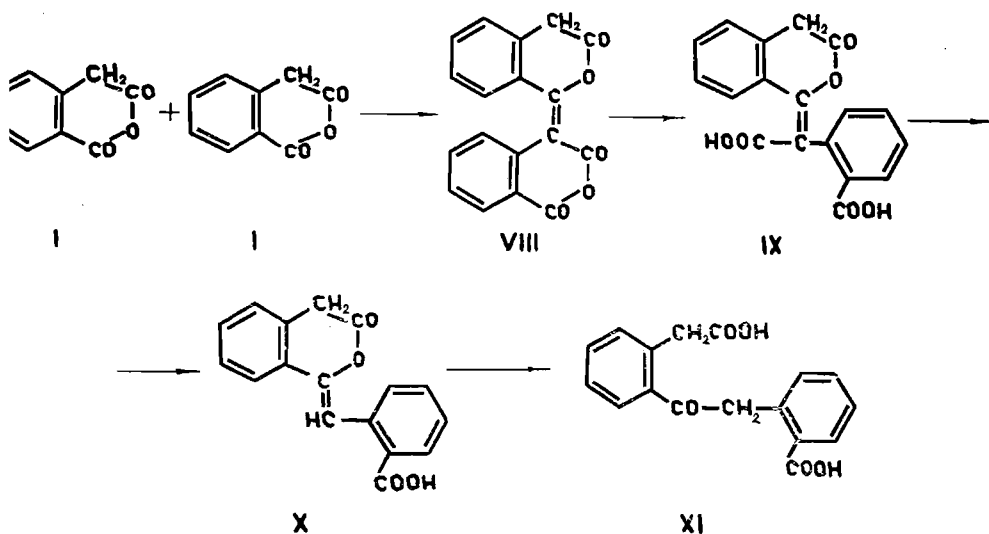
Перед тем, как изучать активность карбонильных групп гомофталевого ангидрида и ввести его в реакции конденсации с различными компонентами активной метиленовой группы, мы должны были бы получить некоторое представление о реакциях самоконденсации гомофталевого ангидрида. При реакциях конденсации гомофталевого ангидрида с соединениями, содержащими активные метиленовые группы, в качестве побочной реакции всегда можно предполагать реакцию самоконденсации гомофталевого ангидрида.

В литературе (5) описана самоконденсация, которая протекает с гомофталевым ангидридом в растворе пиридина в присутствии пиперидина при кратковременном кипячении раствора. Реакция протекает с раскрытием ангидридного цикла. Авторы (5) предполагают, что раскрытие ангидридных циклов обеих реагирующих молекул (1) приводит к двум биполярным ионам (II и III); далее следует ацилирование с образованием нового биполярного иона (IV), который декарбосилируется и циклизуется в 3-(*o*-карбокисбензил)-изокумарин (УП).

В отличие от такой схемы реакции, которая по существу является самоацилированием, при проведении реакции самоконденсации гомофталевого ангидрида в типичных условиях реакции Перкина как наиболее вероятное можно было предполагать образование продукта реакции с



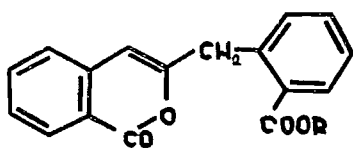
нераскрытыми ангидридными циклами (VIII). После омыления и декарбонирования этого промежуточного продукта должен был бы изолироваться *o*-карбокисбензилгомофталид (X) или производное дезоксибензоина (XI).



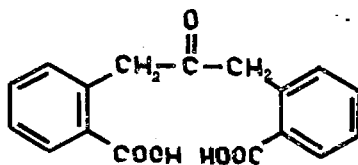
Вопреки нашим ожиданиям, оказалось, что нагревание ангидрида при температуре 180—190° в присутствии ацетатов калия или натрия или кипячение в уксусной кислоте в присутствии ацетата калия приводит к образованию уже в литературе описанного продукта — 3-(*o*-карбокисбензил)-изокумарина (VII), структура которого строго доказана (5). Для сравнения был приготовлен продукт самоконденсации гомофталевого ангидрида в пиридине, и он оказался идентичным с продуктом, который образуется в реакциях в присутствии ацетатов натрия или калия. При этом нами было установлено, что самоконденсация в пиридине с очень хорошими выходами протекает уже при комнатной температуре.

Нами приготовлены некоторые производные 3-(*o*-карбокисбензил)-изокумарина; аммониевая соль (XIa), метиловый (XIб) и этиловый (XIв) эфиры. Продукт реакции (VII) при нагревании с концентриро-





XII



XIII

а/ R = NH<sub>2</sub>б/ R = CH<sub>3</sub>в/ R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

ваным раствором едкого натра дает *o,o'*-дикарбоксидибензилкетон (XII), который по своим свойствам также отвечает продукту, описанному в литературе (5). Из *o,o'*-дикарбоксидибензилкетона приготовлены его диметилвый и диэтиловый эфиры и окиси *m*.

В таблице 1 приведены данные ИК спектров в районе абсорбции карбонильных групп для 3-(*o*-карбоксибензил)-изокумарина, *o,o'*-дикарбоксидибензилкетона и некоторых их производных. ИК спектры синтезированных соединений подтверждают приписанные им структуры; максимумы поглощения при 1710—1720  $см^{-1}$  следует отнести к поглощению лактонового карбонила, а частоты при 1650—1660  $см^{-1}$  — к колебаниям двойной связи в изокумариновой системе [6].

Таким образом, самоконденсация ангидрида гомофталевой кислоты, осуществляемая в условиях реакции Перкина, не протекает по схеме альдольно-кетоновой конденсации. Самоконденсация гомофталевого ангидрида в весьма различных реакционных условиях протекает как реакция самоацилирования, которая завершается замыканием изокумаринового цикла.

Таблица 1

ИК спектры поглощения

№ п/п	Соединение	Характеристические частоты в $см^{-1}$ по относительным интенсивностям в интервале 1550—180 $см^{-1}$		
		$\nu_{C=O}$	$\nu_{>C=C<}$	$\nu$ аромат
1	3-( <i>o</i> -Карбоксибензил)-изокумарин (VII)	1720(68); 1684(57)	1660(46)	1605(17); 1574(21)
2	3-( <i>o</i> -Карбоксиметоксибензил)-изокумарин (XIIб)	1720(74)	1655(52)	1605(39); 1568(30)
3	Аммониевая соль 3-( <i>o</i> -карбоксибензил)-изокумарина (XIIа)	1718(45); 1700(34)	1650(23)	1605(20); 1578(32)
4	<i>o,o'</i> -Дикарбоксидибензилкетон (XIII)	1710(48); 1675(75)		1600(26); 1580(25)
5	<i>o,o'</i> -Дикарбоксидибензилкетон	1710(83)		1596(56); 1575(43)
6	Оксим <i>o,o'</i> -дикарбоксидибензилкетона	1680(75)		1600(30); 1576(24)

Примечание: Спектры твердых веществ в виде суспензии в парафиновом масле сняты на спектрофотометре UR-10.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Самоконденсация гомофталевого ангидрида в 3-(*o*-карбокисбензил)-изокумарин (УП).**

а) **В присутствии ацетата калия.** В грушевидной колбе, снабженной отводной трубкой, нагревают в течение 5 часов при темп. 180—190° 16,2 г (0,1 мол) гомофталевого ангидрида и 4 г (0,04 мол.) свежеплавленного безводного ацетата калия. После выделения воды и газа, оставшийся в колбе плав при нагревании растворяют в 100 мл уксусной кислоты, охлаждают и выливают в 1 л воды. Выпавший светло-коричневый осадок на другой день отфильтровывают и промывают водой. Вес продукта, плавящегося при темп. 192—198° 13,2 г (93%). После повторной кристаллизации получают почти бесцветные кристаллы с т. пл. 210—211° (полит. [5] т. пл. 210—211°). Растворяется в спирте, уксусной кислоте, ацетоне, диоксане и горячей воде. Нерастворимо в бензоле, эфире и хлороформе.

Найдено %: С 73,01; Н 4,35; Мол. вес 293,8 (по Расту).  $C_{17}H_{12}O_4$ . Вычислено %: С 72,85; Н 4,32. Мол. вес 280,3.

б) **В растворе уксусной кислоты в присутствии ацетата калия.** 8,1 г (0,05 мол) ангидрида гомофталевой кислоты и 3,0 г (0,036 мол) безводного ацетата калия в 80 мл ледяной уксусной кислоты кипятят 10 часов. Охлаждают и выливают в 800 мл воды. Получают 5,0 г (71,6%) продукта, который после кристаллизации из уксусной кислоты дает бесцветные кристаллы с т. пл. 207—209°. Вещество не дает депрессии т. пл. с вышеполученным соединением.

Найдено %: С 73,11; Н 4,43.  $C_{17}H_{12}O_4$ . Вычислено %: С 72,85; Н 4,32.

в) **В растворе пиридина.** 3,24 г (0,02 мол) гомофталевого ангидрида при нагревании растворяют в 16 мл сухого пиридина, прибавляют 5 капель ниперидина, колбу закрывают хлоркальциевой трубкой и оставляют при комнатной температуре на 36 часов. Потемневший раствор выливают в 250 мл воды, подкисляют разбавленной соляной кислотой до слабокислой реакции. Осаждается 2,6 г (93%) продукта, который плавится в интервале темп. 180—190°. (Если реакцию проводить с 1,5—2 часовым нагреванием на водяной бане, то выход составляет соответственно 80—85%). После четверной кристаллизации из уксусной кислоты т. пл. 210—211°. Не дает депрессии т. пл. с веществом, полученным по пункту «а».

Найдено %: С 72,68; Н 4,41.  $C_{17}H_{12}O_4$ . Вычислено %: С 72,85; Н 4,32.

**Производные 3-(*o*-карбокисбензил)-изокумарина.**

а) **Аммониевая соль (XIa).** 0,56 г вышеполученного продукта растворяют в 20 мл абсолютного диоксана и раствор насыщают сухим аммиаком до прекращения выделения белого осадка. Фильтруют и бесцветный продукт (0,41 г) перекристаллизовывают из абсолютного этанола. Разлагается при темп. 166—168°.

Найдено %: С 68,42; Н 5,15; N 4,98.  $C_{17}H_{13}O_4$ . Вычислено %: С 68,68; Н 5,09; N 4,71.

б) **Метилвый эфир (XIб).** 2,8 г 3-(*o*-карбокисбензил)-изокумарина растворяют в 20 мл абсолютного метанола, прибавляют 2 мл конц. серной кислоты и нагревают на водяной бане в течение 6 часов. Выливают в 200 мл воды, осадок фильтруют и получают 1,5 г продукта, который при повторной перекристаллизации из абсолютного метанола дает бесцветные кристаллы с т. пл. 107—109°.

Найдено %: С 73,56; Н 4,72; 4,80.  $C_{18}H_{14}O_4$ . Вычислено %: С 73,46; Н 4,79.

в) **Этиловый эфир (XIв).** 2,8 г 3-(*o*-карбокисбензил)-изокумарина растворяют в 30 мл абсолютного этанола и раствор насыщают сухим хлористым водородом. После 13-часового нагревания на водяной бане раствор выливают на лед. Осадок отфильтровывают (выход почти количественный) и перекристаллизовывают из этанола. Т. пл. 75—76°.

Найдено %: С 73,77; Н 5,11; 5,40.  $C_{19}H_{16}O_4$ . Вычислено %: С 74,01; Н 5,23.

***o,o'*-Дикарбокисбензилкетон (XII)**

а) **Получение.** 8,4 г 3-(*o*-карбокисбензил)-изокумарина растворяют в 55 мл 15%-ного раствора едкого натра и раствор нагревают на водяной бане в течение 1,5 часов. Темно-красный раствор охлаждают, разбавляют 500 мл воды и подкисляют соляной кислотой. Осаждается желтое маслянистое вещество, которое через некоторое время закристаллизовывается. Фильтруют, промывают водой, перекристаллизовывают из уксусной кислоты и получают 7,2 г (81%) бесцветных кристаллов с т. пл. 202—203° (по лит. [5] т. пл. 205°). Соединение хорошо растворяется в спиртах, труднее в уксусной кислоте, ацетоне и диоксане и практически не растворяется в воде, бензоле, эфире и хлороформе. Растворяется в водных растворах щелочей.

Найдено %: С 68,69; Н 6,19; Н 4,77; 4,77; 4,93.  $C_{17}H_{14}O_3$ . Вычислено %: С 68,45; Н 4,73.

б) **Диметилвый эфир.** 0,9 г вышеполученного соединения растворяют в 20 мл абсолютного метанола, насыщают сухим хлористым водородом и нагревают на водяной бане в течение 6 часов, после чего раствор выливают в 150 мл воды. Осадок (0,91 г) отфильтровывают и перекристаллизовывают из небольшого количества метанола. После трехкратной кристаллизации получают бесцветные иглы с т. пл. 91—92°.

Найдено %: С 70,16; Н 5,59.  $C_{12}H_{18}O_5$ . Вычислено %: С 69,94; Н 5,55.

в) **Диэтиловый эфир.** 1,2 г *o,o'*-дикарбоксидибензилкетона растворяют в 25 мл абсолютного этанола и далее поступают так, как описано выше при получении диметилового эфира. Выход 1,2 г (84,7%). Бесцветные кристаллы с т. пл. 76—78° (из этанола).

Найдено %: С 71,49; Н 5,98.  $C_{21}H_{22}O_5$ . Вычислено %: С 71,17; Н 6,26.

г) **Оксим.** 3,0 г (0,01 мол) *o,o'*-дикарбоксидибензилкетона, 1,0 г (0,015 мол) солянокислого гидроксиламина и 1,77 г (0,015 мол) ацетата натрия в 100 мл спирта кипятят на водяной бане в течение 6 часов. Во время реакции выделяется белый осадок. Выливают в 500 мл воды и через некоторое время отфильтровывают. Выход 2,9 г. При перекристаллизации из спирта получают бесцветные кристаллы. Т. пл. при погружении капилляра в предварительно до 200° нагретом аппарате 205—206° (выделение газа; желтое окрашивание). При вторичном определении т. пл. пробы 220—221°.

Найдено %: С 65,28; 65,33; Н 4,80; 4,84; N 4,27; 4,34.  $C_{17}H_{15}NO_5$ . Вычислено %: С 65,17; Н 4,83; N 4,47.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. E Müller. Ann., 1931, **491**, 255.
2. В u u-H o i. Compt. rend., 1940, **211**, 330, 563, 643.
3. С. F o u r n i e r, J. D e s o m b e. Compt. rend., 1965, **261**, 2917.
4. J. E p h r a i m. Ber., 1891, **24**, 2820.
5. J. A k n i n, D. M o l h o. Bull. Soc. Chim. France 1965. 3525.
6. Физические методы в химии гетероциклических соединений. Под ред. А. Р. Катрицкого, изд.-во «Химия», М., 1965, стр. 553.

#### SELF-CONDENSATION OF HOMOPHTHALIC ANHYDRIDE

Dz. Muceniece, V. Oškāja

#### SUMMARY

Self-condensation of homophthalic anhydride in the presence of potassium acetate at 180—190° yields 3-(*o*-carboxybenzyl)-isocoumarine.

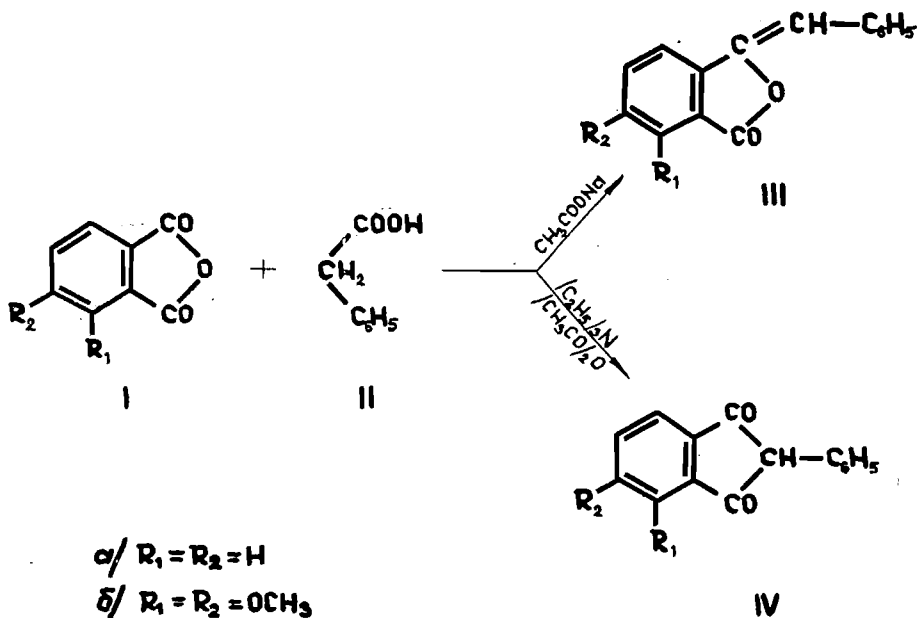
Дз. Х. Муцениеце, В. П. Ошкая

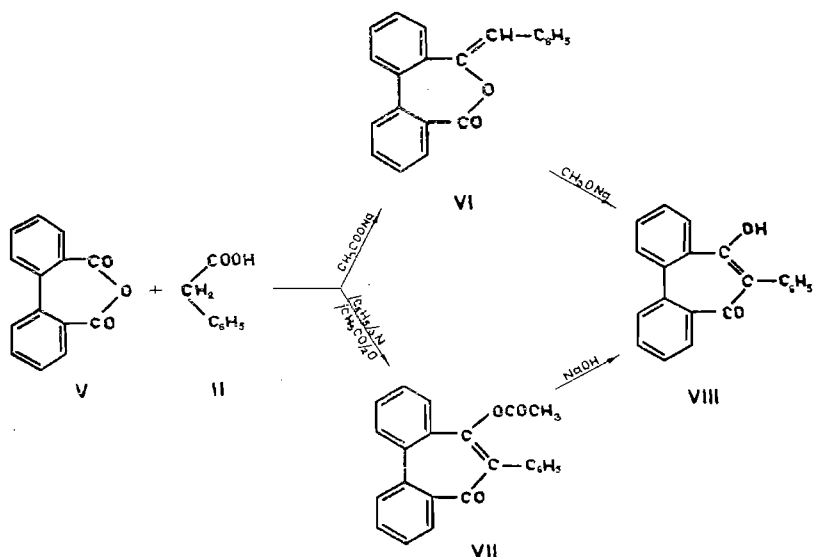
## СРАВНЕНИЕ КАРБОНИЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ АНГИДРИДОВ ФТАЛЕВОЙ И ДИФЕНОВОЙ КИСЛОТ

Поступило 3 VII 1969

В реакциях конденсации с фенилуксусной кислотой в присутствии основных катализаторов ангидрид дифеновой кислоты является значительно менее активным чем ангидрид фталевой кислоты. Конденсация дифенового ангидрида с фенилуксусной кислотой в растворе уксусного ангидрида и триэтиламина дает ацетат енольной формы 6-фенил-6,7-дигидро-5Н-добензо-(а,с)-циклогептендиона-5,7. Приготовлен диоксим, 6-бром- и 6-нитро-производные diketона и сняты их ИК-спектры.

Циклические ангидриды дикарбоновых кислот в присутствии основных катализаторов конденсируются с соединениями, содержащими активные метиленовые группы. Одним из факторов, влияющих на активность карбонильных групп в этих конденсациях, является величина ангидридного цикла. Это влияние хорошо проявляется при сравнении аналогичных реакций очень близких по своему строению ангидридов: пятичленного ангидрида фталевой кислоты (Iа) с семичленным ангидридом дифеновой кислоты (V). Фталевый ангидрид с фенилуксусной кислотой





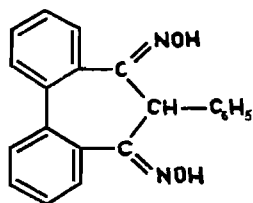
в условиях реакции Перкина с очень хорошим выходом дает бензальфталид (III) (1—3). Если реакцию этих же компонентов (I и II) провести в уксусном ангидриде в присутствии больших количеств триэтиламина, тогда по механизму другой реакции с выходом около 50% образуется 2-фенилшандион-1,3 (IV) (4,5).

Несколько лет тому назад, изучая вопросы непосредственного синтеза 2-фенил-1,3-дикетонов [6], мы провели конденсацию ангидрида дифеновой кислоты с фенилуксусной кислотой, но, не достигнув хороших выходов продуктов, эти результаты не опубликовали. Недавно появилась работа болгарских химиков [7] об этой конденсации. Конденсация дифенового ангидрида (V) с фенилуксусной кислотой в присутствии ацетата натрия как катализатора ведет к образованию незначительных количеств (не более 3%) лактонного соединения VI, который не был выделен в чистом виде, а метилатом натрия перегруппирован в 6-фенил-6,7-дигидро-5H-дibenzo-[a,c]-циклогептендион-5,7 (VIII) [7]. Мы провели опыты конденсации с сильно увеличенными количествами катализатора, но также не добились положительных результатов. При проведении конденсации дифенового ангидрида с трехкратным количеством фенилуксусной кислоты в растворе уксусного ангидрида и триэтиламина упомянутые авторы с 32% выходом получили ацетат 6-фенил-6,7-дигидро-5H-дibenzo-[a,c]-циклогептендиона-5,7 (VII). По нашим данным избыток фенилуксусной кислоты необязателен; конденсацией эквимольных количеств V и II по нашей методике, описанной в экспериментальной части, выход VII составляет 42%. Этот же продукт VII образуется и в том случае, если вместо ангидрида V применять дифеновую кислоту, но выход реакции при этом снижается до 15%.

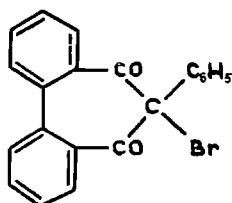
Сравнение результатов наших исследований с литературными данными [7] приводит в общем к заключению, что фталевый ангидрид в конденсациях с фенилуксусной кислотой является более активным карбонильным компонентом, чем дифеновый ангидрид. Конденсация ангидрида дифеновой кислоты с фенилуксусной кислотой в растворе уксусного ангидрида и триэтиламина напоминает аналогичную конденсацию ангидрида гемипиновой кислоты (16) [8]. В последнем случае две метоксиль-

ные группы значительно снижают карбонильную активность фталевого ангидрида, и некоторая часть продукта конденсации (IVб) выделяется в виде енольного ацетата.

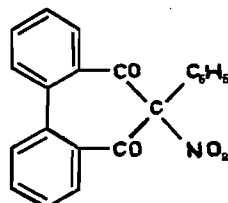
При конденсации дифенового ангидрида с фенилуксусной кислотой в растворе уксусного ангидрида и триэтиламина весь продукт реакции представляет собой енольный ацетат (VII). Образованию последнего, несомненно, способствует и то обстоятельство, что свободный 6-фенил-6,7-дигидро-5Н-дibenзо-[a,c]-циклопентендион-5,7 в свободном состоянии существует в енольной форме. Ангидрид нафталиндикарбоновой-2,3 кислоты в аналогичной реакции конденсации дает хороший общий выход 5,6-бенз-2-фенилиндандиона-1,3, но последний существует в енольной форме, и более чем  $\frac{2}{3}$  продукта изолируется в виде ацетата енольной формы [6].



IX



X



XI

В ИК-спектре, снятом для твердого 6-фенил-6,7-дигидро-5Н-дibenзо-[a,c]-циклопентендиона-5,7 (VIII) в районе карбонильных групп, наблюдается только один сильно заниженный карбонильный максимум при  $1604 \text{ см}^{-1}$ . Соединение VIII образует диоксим (IX), в ИК-спектре которого этот максимум отсутствует. При бромировании и нитрировании VIII образуются производные дикетоформы: 6-бром- (X) и 6-нитро- (XI) производные 6-фенил-6,7-дигидро-5Н-дibenзо-[a,c]-циклопентендиона-5,7. В ИК-спектрах последних имеется обычный двойной максимум циклических β-дикетонов (см. табл. 1).

Таблица 1

ИК-спектры поглощения (в интервале  $1500-1800 \text{ см}^{-1}$ )\*

№ п/п	Соединение	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=C}}$ и формат.	$\nu_{\text{NO}_2}$
1	VIII	1604(79)	1586(65)	
2	VII	1772(76); 1656(78)	1619,61); 1591(66)	
3	IX		1599,59)	
4	X	1720(37); 1690(55)	1594(38)	
5	XI	1709(70); 1667(70)	1590(63)	1564(80)

\* Спектры сняты для твердых веществ в парафиновом масле на приборе ИКС-14 (призма NaCl).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Ацетат 6-фенил-6,7-дигидро-5Н-дibenзо-(a,c)-циклопентендиона-5,7 (VII)

а) 4,48 г (0,02 мол) ангидрида дифеновой кислоты и 2,72 г (0,02 мол) фенилуксусной кислоты при нагревании растворяют в 51 г (0,5 мол) уксусного ангидрида и прибавляют 42 мл (0,3 мол) триэтиламина. Раствор кипятят в течение 6 часов, потом выливают на 200 г льда и 100 мл концентрированной соляной кислоты. Выделяется маслянистое вещество, которое скоро закристаллизывается. Фильтруют, промывают сначала водой, потом спиртом и сушат. Получают 2,85 г (42%) бесцветного продукта

с т. пл. 152—154°. После кристаллизации из этанола т. пл. 157—158° (в лит. [7] т. пл. 157—158,5°).

б) 4,8 г (0,02 мол) дифеновой кислоты и 2,8 г (0,02 мол) фенилуксусной кислоты в 50 мл уксусного ангидрида кипятят в течение 1 часа, немного охлаждают, прибавляют 42 мл (0,3 мол) триэтиламина и реакционную смесь кипятят еще в течение 4 часов, после чего обрабатывают, как описано выше. После кристаллизации из этанола получают бесцветные кристаллы, идентичные с полученными по пункту «а».

Найдено %: С 81,83; Н 4,66.  $C_{22}H_{16}O_3$ . Вычислено %: С 81,15; Н 4,74.

**6-Фенил-6,7-дигидро-5Н-дibenзо-(а,с)-циклопентендион-5,7 (VIII)** 3,4 г (0,01 мол) вышеполученного ацетата VII нагревают в 30 мл 12%-ного раствора едкого натра в течение 1,5 часов. После охлаждения раствор подкисляют 140 мл разбавленной (1:1) уксусной кислоты. Белый осадок (3,2 г) отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизуют из этанола. Получают бесцветные кристаллы с т. пл. 183—184° (в лит [7] т. пл. 183—184°).

Найдено %: С 84,54; Н 4,73.  $C_{21}H_{14}O_2$ . Вычислено %: С 84,01; Н 4,93.

**Диоксим 6-Фенил-6,7-дигидро-5Н-дibenзо-(а,с)-циклопентендион-5,7 (IX)** 0,3 г (0,001 мол) соединения VIII, 2,0 г солянокислого гидроксилamina, 0,3 г безводного карбоната натрия, растворенного в минимальном объеме воды и в 50 мл этанола, кипятят на водяной бане в течение 6 часов. Охлаждают, выпавший белый осадок отфильтровывают и промывают водой. Получают 0,5 г продукта; после кристаллизации из этанола имеем бесцветные кристаллы с т. пл. 217—218°.

Найдено %: С 76,47; Н 5,22; N 8,60.  $C_{21}H_{16}N_2O_2$ . Вычислено %: С 76,81; Н 4,91; N 8,53.

**6-Бром-6-Фенил-6,7-дигидро-5Н-дibenзо-(а,с)-циклопентендион-5,7 (X)**. 0,3 г (0,001 мол) соединения VIII и 0,25 г (0,001 мол) диоксидброма в 5 мл ледяной уксусной кислоты нагревают на водяной бане в течение получаса. Выделяется бромистый водород; осадок отфильтровывают и промывают уксусной кислотой. Разбавлением фильтрата водой получают еще 0,1 г. Общий выход 0,34 г. При перекристаллизации из уксусной кислоты получают блестящие кристаллы с т. пл. 145—146°.

Найдено %: С 66,62; Н 3,34; Br 21,24.  $C_{21}H_{13}BrO_2$ . Вычислено %: С 66,86; Н 3,47; Br 21,18.

**6-Нитро-6-Фенил-6,7-дигидро-5Н-дibenзо-(а,с)-циклопентендион-5,7 (XI)**. 0,6 г (0,002 мол) соединения VIII суспендируют в 5 мл уксусной кислоты и при перемешивании и охлаждении прибавляют 1,2 мл дымящей азотной кислоты. Через 2 часа осадок отфильтровывают и промывают уксусной кислотой. Получают 0,35 г бесцветного продукта с т. пл. 133—135°. После кристаллизации из этанола т. пл. 134—135°.

Найдено %: С 72,98; Н 3,73; N 4,17.  $C_{21}H_{13}NO_4$ . Вычислено %: С 73,46; Н 3,82; N 4,08.

## ЛИТЕРАТУРА

1. S. Gabriel, A. Michael, Ber., 1878, 11, 1017. 2. S. Gabriel, Ber., 1885, 18, 3470. 3. Дж. Джонсон, Х. Снайдер, В сб. Синтезы органических препаратов, 2, Инглт. М. 1949, стр. 80. 4. J. C. Godfrey, R. A. Vagness, J. Am. Chem. Soc., 1958, 80, 3902. 5. В. П. Ошкая, Г. Я. Ваняг, Изв. АН Латв. ССР, 1961, № 3, 67. 6. В. П. Ошкая, Г. Я. Ваняг, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1962, 239. 7. В. Алексеев, М. Милошев, Ber., 1967, 100, 701. 8. В. П. Ошкая, Г. Я. Ваняг, Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1962, 87.

## COMPARISON OF THE ACTIVITY OF CARBONYL GROUPS OF PHTHALIC AND DIPHENIC ANHYDRIDES

Dz. Muceniece, V. Oškāja

### SUMMARY

Diphenic anhydride is considerably less active than phthalic anhydride in condensation reactions with phenylacetic acid in the presence of basic catalysts. Nevertheless, if the condensation of diphenic anhydride is carried out in acetic anhydride and triethylamine solution 6-phenyl-6,7-dihydro-5,4-dibenzo-(a, c)-cycloheptenedione-5,7 acetate is formed in 42 per cent yield. It can be hydrolysed to obtain 6-phenyl-6,7-dihydro-5,4-dibenzo-(a, c)-cycloheptenedione-5,7. Dioxime, 6-nitro- and 6-bromo-derivatives of the former compound were also prepared.

Comparing phthalic and diphenic anhydrides the size of the anhydride ring is suggested to be an important factor in condensation reactions.

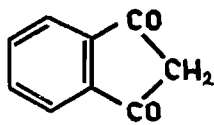
Г. Я. Чема, В. П. Ошкая

## ПРОИЗВОДНЫЕ 4-ЙОДИНДАНДИОНА-1,3

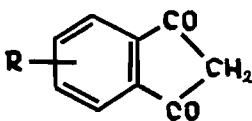
Поступило 3 VII 1969

Приготовлены производные 4-йодиндандиона-1,3; семикарбазон, тиосемикарбазон, 2,2-дибром-4-йодиндандион-1,3, 2-нитрозо-4-йодиндандион-1,3 и 2-нитро-4-йодиндандион-1,3. Проведена конденсация 4-йодиндандиона-1,3 с некоторыми *n*-замещенными бензальдегидами.

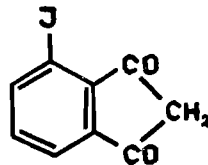
Незамещенный индандион-1,3 (I) является очень реакционноспособным соединением и легко образует производные по карбонильным или по активной метиленовой группам [1]. Для систематического изучения влияния различных заместителей в бензольном кольце индандиона-1,3 (II) на его реакционную способность [2—5] представлялось интересным приготовить ряд простейших производных 4-йодиндандиона-1,3 (III).



I



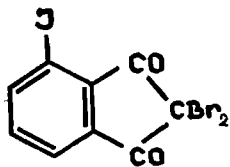
II



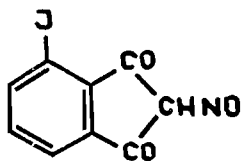
III

4-Йодиндандион-1,3 готовился по ранее описанной методике [6]. Несмотря на то, что 4-йодиндандион-1,3 в твердом состоянии существует в дикетоформе [6], с семикарбазидом и тиосемикарбазидом реагирует только одна карбонильная группа.

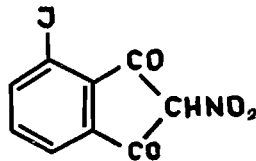
4-Йодиндандион-1,3 с бромом в уксусной кислоте с почти количественным выходом образует 2,2-дибром-4-йодиндандион-1,3 (IV). Нитрозирование и нитрирование активной метиленовой группы дает соответственно 2-нитрозо-4-йодиндандион-1,3 (V) и 2-нитро-4-йодиндандион-1,3



IV



V



VI



(VI). Как видно из ИК-спектров этих соединений, снятых для твердых веществ (в интервале от 1500 до 1800  $\text{см}^{-1}$ ), все они (IV—VI) в твердом состоянии существуют в дикетоформе.

Конденсацией 4-йодиндандиона-1,3 с замещенными бензальдегидами получен ряд 2-бензилиден-4-йодиндандионов-1,3. Некоторые свойства этих соединений и характеристика их инфракрасных спектров даны в таблице 2.

Таблица 1

ИК спектры производных 4-йодиндандиона-1,3

№ п/п	Соединение	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ , $\text{см}^{-1}$	$\nu$ аромат., $\text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{NO}_2}$ , $\text{см}^{-1}$
1	IV	1754(66); 1728(88)	1575(56)	—
2	V	1736(51); 1707(73)	1610(50)	—
3	VI	1736(75); 1719(80)	1605(65)	1578(89)

Примечание. Спектры сняты на приборе ИКС-14 для твердых веществ в парафиновом масле в интервале 1500—1800  $\text{см}^{-1}$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Семикарбазон 4-йодиндандиона-1,3.** 2,0 г хлористоводородной соли семикарбазида и 2,0 г безводного ацетата натрия кипятят в течение 10 минут в 15 мл абсолютного этанола, фильтруют, к фильтрату прибавляют 0,4 г 4-йодиндандиона-1,3 и кипятят на водяной бане в течение 1 часа. На следующий день осадок отфильтровывают, промывают спиртом и получают 0,5 г бесцветного продукта, который трудно растворим в органических растворителях. Для анализа перекристаллизовывают из уксусной кислоты. Разлагается при температуре выше 250°.

Найдено %: С 36,13; Н 2,35; N 13,85; I 38,08.  $\text{C}_{10}\text{H}_3\text{N}_3\text{IO}$ . Вычислено %: С 36,49; Н 2,45; N 12,77; I 38,56.

**Тиосемикарбазон 4-йодиндандиона-1,3.** 0,54 г 4-йодиндандиона-1,3 и 0,36 г тиосемикарбазида в 10 мл этанола кипятят на водяной бане в течение 1,5 часов. После охлаждения выделяется 0,8 г бесцветных кристаллов, которые не растворяются в обычных органических растворителях. Для очистки продукт кипятят с пиридином и этанолом. Т. пл. Разлагается при 230—26°.

Найдено %: С 35,08; Н 2,45; N 12,03; S 9,32.  $\text{C}_{10}\text{H}_3\text{N}_3\text{IOS}$ . Вычислено %: С 34,79; Н 2,34; I 36,76; S 9,29.

**2-Нитрозо-4-йодиндандион-1,3.** 0,54 г 4-йодиндандиона-1,3 растворяют в 8,5 мл 2%-ного раствора едкого натра, прибавляют 8,5 мл 4%-ного раствора нитрита натрия и оставляют на 1 час при комнатной температуре. Потом реакционную смесь выливают

2-Бензилиден-4-йодин-

№ п/п	Наименование соединения	Цвет кристаллов	Т. пл. °С	Выход %	Суммарная формула
1	2-( <i>n</i> -нитробензаль)-4-йодиндандион-1,3	желтый	255—257	48,6	$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$
2	2-( <i>n</i> -хлорбензаль)-4-йодиндандион-1,3	желтый	210—211	48,8	$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{ClOCl}$
3	2-( <i>n</i> -бромбензаль)-4-йодиндандион-1,3	желтый	222—223	48,4	$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{BrIO}$
4	2-( <i>n</i> -метоксibenзаль)-4-йодиндандион-1,3	оранжевый	191—192	43,7	$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_3$
5	2-( <i>n</i> -диметиламинобензаль)-4-йодиндандион-1,3	красный	245—247	38,9	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$

в 17 мл 20%-ного раствора серной кислоты. Образуется желтый осадок, который отфильтровывают и промывают водой. Выход 0,56 г. После перекристаллизации из бензола т. пл. 198—200° (с разлож.).

Найдено %: С 36,53; Н 1,23; N 4,16; I 42,52.  $C_5H_4NIO_3$ . Вычислено %: С 35,90; Н 1,34; N 4,65; I 42,15.

**2-Нитро-4-йодиндандион-1,3.** 0,54 г 4-йодиндандиона-1,3 суспензируют в 10 мл абсолютного эфира и при охлаждении по каплям прибавляют 1,2 мл дымящей азотной кислоты и 2 капли уксусного ангидрида. При протирании стеклянной палочкой выделяется желтый кристаллический осадок, который через 3 часа отфильтровывают и промывают водой. Выход 0,50 г (37%). Для очистки продукт растворяют в 5 мл воды и по каплям прибавляют 2 мл концентрированной соляной кислоты. Осаждаются желтые кристаллы с т. пл. 103—104°.

Найдено %: С 28,95; Н 2,90; N 3,63; I 34,10.  $C_5H_4NIO_4 \cdot 3H_2O$ . Вычислено %: С 29,13; Н 2,72; N 3,77; I 34,19.

Точную навеску вышеполученного нитропродукта высушивают при температуре 50° до постоянного веса. Во время сушки кристаллы приобретают более интенсивную желтую окраску.

Найдено %:  $H_2O$  14,27.  $C_5H_4NIO_4 \cdot 3H_2O$ . Вычислено %:  $H_2O$  14,76.

Безводный 2-нитро-4-йодиндандион-1,3 имеет т. пл. 116—117°.

Найдено %: С 31,36; Н 1,23; N 4,18; I 40,36.  $C_5H_4NIO_4$ . Вычислено %: С 34,09; Н 1,27; N 4,42; I 40,03.

**2,2-Дибром-4-йодиндандион-1,3.** 0,82 г 4-йодиндандиона-1,3 суспензируют в 4 мл ледяной уксусной кислоты, прибавляют 22 мл 1 М раствора брома в ледяной уксусной кислоты и оставляют на ночь. Желтый осадок отфильтровывают, фильтрат разбавляют водой и извлекают еще дополнительное количество продукта. Общий выход 0,92 г. После перекристаллизации из уксусной кислоты т. пл. 170—172°.

Найдено %: С 25,51; Н 0,80; Hal 67,14.  $C_5H_3Br_2IO_2$ . Вычислено %: С 25,15; Н 0,70; Hal 66,70.

**2-Бензилиден-4-йодиндандионы-1,3.** 0,54 г (0,002 мол) 4-йодиндандиона-1,3 и 0,022 мол соответствующего бензальдегида кипятят в течение 15—20 минут в 4—6 мл уксусной кислоты, к которой прибавлено 3 капли концентрированной соляной кислоты. При охлаждении раствора продукт конденсации выкристаллизовывается, его отфильтровывают и перекристаллизуют из спирта или уксусной кислоты. Цвет кристаллов, выхода, темп. плавления, данные анализов и ИК-спектров приведены в табл. 2.

## ЛИТЕРАТУРА

- Elsevies Encyclopaedia of Organic Chemistry, Vol 12 A, Elsevies Publ. comp. N. y. 1948, p. 288.
- Г. Я. Че ма, Ю. Т. Рот бер г, В. П. О ш ка я. Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1968, 328.
- Г. Я. Че ма, Ю. Т. Рот бер г, В. П. О ш ка я. Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1968, 466.
- Г. Я. Че ма, В. С. Ра го в с ка я, В. П. О ш ка я. Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1967, 717.
- Г. Я. Че ма, В. П. О ш ка я. Уч. зап. ЛГУ, Химия, 1970, 117, 159.
- Ю. Т. Рот бер г, Г. Я. Че ма, В. П. О ш ка я. Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1969, 336.

Таблица 2

дандионы-1,3

Результаты элементарного анализа								ИК-спектры поглощения в интервале 1500—1800 $cm^{-1}$ (сняты для твердых веществ в парафиновом масле на приборе ИК-14)
Найдено %				Вычислено %				
С	Н	N	Hal	С	Н	N	Hal	
47,60	2,11	2,91	31,00	47,43	1,99	3,46	31,32	1512(80); 1579(67); 1593(68); 1621(66); 1658(58); 1689(84); 1726(62)
48,71	2,29		41,00	48,70	2,05		41,14	1560(61); 1580(69); 1609(63); 1624(52); 1655(51); 1687(74); 1723(57)
43,92	2,14		46,81	43,77	1,84		47,10	1555(66); 1579(82); 1607(79); 1627(49); 1656(51); 1687(89); 1727(59)
52,62	2,91		32,91	52,33	2,85		32,52	1510(68); 1546(71); 1582(73); 1627(43); 1655(53); 1679(74); 1720(47)
53,94	3,76	3,47	31,51	53,61	3,51	3,47	31,47	1510(65); 1544(67); 1563(68); 1579(61); 1612(47); 1640(56); 1656(73); 1701(38)

**DERIVATIVES OF 4-JODOINDANEDIONE-1,3****G. Ćema, V. Oškāja****SUMMARY**

Derivatives of carbonyl groups and of the active methylene group of 4-iodoindanedione-1,3 have been prepared. Condensation of 4-iodoindanedione-1,3 with aromatic aldehydes yielded 2-benzylidene-4-iodoindanediones-1,3. Semicarbazone, thiosemicarbazone as well as 2,2-dibromo-, 2-nitro-, 2-nitrosoderivatives of 4-iodoindanedione-1,3 were also obtained.

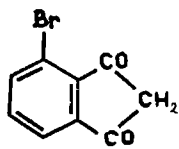
Г. Я. Чема, В. П. Ошкая

## ПРОИЗВОДНЫЕ 4-БРОМИНДАНДИОНА-1,3

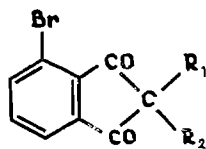
Поступило 7 VII 1969

Приготовлены производные карбонильной и активной метиленовой группы 4-броминдандиона-1,3; семикарбазон, тиосемикарбазон, 2-нитро-4-броминдандион-1,3, 2-нитрозо-4-броминдандион-1,3 и 2,2,4-триброминдандион-1,3. 4-Броминдандион-1,3 легко конденсируется с замещенными бензальдегидами.

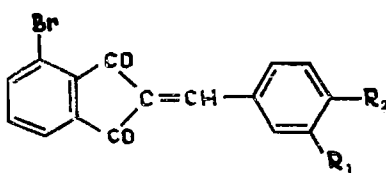
4-Броминдандион-1,3 (I) был получен нами совместно с Ю. Т. Ротбергом при конденсации 3-бромфталевого ангидрида с ацетоуксусным эфиром в растворе уксусного ангидрида и триэтиламина [1]. Судя по ИК-спектру 4-броминдандиона-1,3 ( $\nu_{C=O}$  1720(55); 1708(63)  $cm^{-1}$ ), он в твердом состоянии, подобно 5-броминдандиону-1,3 [2], существует в дикетоформе (I), но с семикарбазидом и тиосемикарбазидом реагирует только одна карбонильная группа.



I



II



III

- а)  $R_1=R_2=Br$ ;  
б)  $R_1=H$ ;  $R_2=-NO$ ;  
в)  $R_1=H$ ;  $R_2=-NO_2$ ;

Активная метиленовая группа 4-броминдандиона-1,3 легко бромруется (IIа), нитрозируется (IIб) и нитрируется (IIв). 2-Нитро-4-броминдандион-1,3 хорошо растворим в воде и кристаллизуется в виде желтых кристаллов, содержащих три молекулы кристаллизационной воды. Подобно другим замещенным индандионам-1,3, имеющим свободные метиленовые группы, 4-броминдандион-1,3 легко конденсируется с производными бензальдегида, давая цветные кристаллические продукты. Т. пл. и другие свойства 2-бензилидиндандионов-1,3 приведены в таблице 1.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Семикарбазон 4-броминдандиона-1,3.** 1,5 г хлористоводородной соли семикарбазида и 1,5 г ацетата натрия кипятят в течение 10 минут в 15 мл абсолютного этанола и горячий раствор фильтруют. К фильтрату добавляют 0,3 г 4-броминдандиона-1,3 и раствор кипятят в течение 1 часа. Осадок отфильтровывают и промывают горячим пиридином и этанолом. Получают 0,25 г коричневого продукта, нерастворимого в обычных органических растворителях. Разлагается при температуре выше 280°.

## 2-Бензилиден-4-бромин-

№ п/п	Наименование соединения	Цвет кристаллов	Т. пл. °С	Суммарная формула
1	2-Бензаль-4-броминдандион-1,3			
2	2-(4'-Нитробензаль)-4-броминдандион-1,3			
3	2-(4'-Бромбензаль)-4-броминдандион-1,3	желтый	207—209	$C_{16}H_{13}O_2Br_2$
4	2-(4'-Хлорбензаль)-4-броминдандион-1,3	желтый	198—200	$C_{16}H_9O_2ClBr$
5	2-(4'-Метоксibenзаль)-4-броминдандион-1,3	желтый	169—170	$C_{17}H_{11}O_3Br$
6	2-(3',4'-Диметоксibenзаль)-4-броминдандион-1,3	желтый	231—232	$C_{18}H_{13}O_4Br$
7	2-(4'-Диметиламинобензаль)-4-броминдандион-1,3	красный	226—227	$C_{18}H_{14}O_2NBr$

\* Сняты для твердых веществ в парафиновом масле на приборе ИКС-14

Найдено %: С 42,42; Н 3,00; Вг 28,59.  $C_{10}H_8O_2N_3Br$ . Вычислено %: С 42,57; Н 2,86; Вг 28,41.

Тиосемикарбазон 4-броминдандиона-1,3. 0,46 г 4-броминдандиона-1,3 и 0,36 г тиосемикарбазида растворяют в 10 мл этанола и кипятят на водяной бане в течение 30 минут. При охлаждении раствора выделяется осадок коричневого цвета, который весит 0,6 г и не растворяется в обычных органических растворителях. Для очистки продукта его кипятят с пиридином и потом этанолом. Разлагается при 250—300°.

Найдено %: С 39,98; Н 3,12; N 14,12; Вг 27,13; S 10,41.  $C_{10}H_8ON_3BrS$ . Вычислено %: С 40,28; Н 2,71; N 14,09; Вг 26,80; S 10,75.

2-Нитрозо-4-броминдандион-1,3. Получают из 0,44 г 4-броминдандиона-1,3 аналогично 2-нитрозо-5-броминдандиону-1,3 (1). Выход 0,55 г желтых кристаллов, растворимых в спиртах, хлороформе, бензоле, диоксане и уксусной кислоте. После перекристаллизации из бензола т. пл. 197—198°.

Найдено %: С 42,62; Н 1,70; N 5,62; Вг 31,70.  $C_9H_7O_3NBr$ . Вычислено %: С 42,55; Н 1,59; N 5,51; Вг 31,45.

2-Нитро-4-броминдандион-1,3. 1,0 г (0,0445 моль) 4-броминдандиона-1,3 суспензируют в 10 мл безводного диэтилового эфира и при хорошем охлаждении и перемешивании по каплям прибавляют 0,3 мл дымящей азотной кислоты (уд. вес 1,52) и 0,05 мл уксусного ангидрида. При охлаждении реакционной смеси выпадают желтые кристаллы, которые через 6 часов отфильтровывают, промывают эфиром и сушат на воздухе. Получают 0,93 г (77,5%) нитропродукта с т. пл. 102°. Растворяют в минимальном количестве воды и осаждают концентрированной соляной кислотой. Получают желтые кристаллы с т. пл. 102°.

Найдено %: С 33,34; Н 3,15; N 4,26; Вг 24,35.  $C_9H_4O_4NBr \cdot 3H_2O$ . Вычислено %: С 33,33; Н 3,11; N 4,32; Вг 24,70.

Точную навеску вышесполученного нитропродукта высушивают при температуре 50° до постоянного веса. Кристаллы приобретают более интенсивную желтую окраску.

Найдено %:  $H_2O$  16,75.  $C_9H_4O_4NBr \cdot 3H_2O$ . Вычислено  $H_2O$  %: 16,66.

Безводный 2-нитро-4-броминдандион-1,3 имеет т. пл. 112—113°.

Найдено %: С 39,90; Н 1,52; N 5,31; Вг 29,32.  $C_9H_4O_4NBr$ . Вычислено %: С 39,74; Н 1,49; N 5,18; Вг 29,54.

2,2,4-Триброминдандион-1,3. Получают из 0,9 г 4-броминдандиона-1,3 аналогично 2,2,5-триброминдандиону-1,3. Выход 1,05 г желтых кристаллов, растворимых в спирте и уксусной кислоте. После перекристаллизации из уксусной кислоты т. пл. 151—153°.  $\nu_{C=O}$  1753(61); 1727(79).

Таблица 1

дандионы-1,3

Результаты элементарного анализа								ИК-спектры поглощения в интервале 1500—1800 см <sup>-1</sup>
найдено %				вычислено %				
C	H	N	Hal	C	H	N	Hal	
								1463(87); 1552(81); 1568(81); 1593(89); 1612(86); 1681(91); 1730(70) 1454(66); 1517(73); 1597(76); 1620(59); 1693(86); 1732(50); 1562(39); 1586(53); 1615(48); 1695(67); 1735(33)
48,92	2,01		40,46	49,01	2,06		40,76	1565(57); 1588(74); 1616(69); 1695(77); 1735(50)
55,09	2,38		33,21	55,28	2,32		33,19	1512(47); 1533(53); 1587(64); 1629(31); 1686(63); 1721(41); 1515(58); 1565(57); 1580(51); 1618(29); 1678(58); 1715(31)
59,69	3,30		23,03	59,49	3,24		23,28	1515(82); 1555(77); 1585(43); 1612(43); 1660(73); 1710(36)
57,94	3,62		21,21	57,92	3,48		21,43	
60,98	4,42	3,77	22,81	60,68	3,96	3,93	22,43	

Найдено %: С 28,42; Н 0,86; Вг 62,96. С<sub>9</sub>Н<sub>3</sub>О<sub>2</sub>Вг<sub>3</sub>. Вычислено %: С 28,23; Н 0,79; Вг 62,62.

**2-Бензилиден-4-броминдандионы-1,3.** 0,9 г (0,004 мол) 4-броминдандиона-1,3 и 0,004 соответствующего альдегида кипятят в течение 15—20 минут в 4—6 мл уксусной кислоты, к которой прибавлены 2—4 капли концентрированной соляной кислоты. При охлаждении раствора продукт конденсации выкристаллизовывается, его отфильтровывают и перекристаллизовывают из спирта или уксусной кислоты. Цвет кристаллов, температура плавления и данные анализов приведены в табл. 1.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Я. Чема, Ю. Т. Ротберг, В. Ошкая. Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1967, 70.
2. Г. Я. Чема, Ю. Т. Ротберг, В. П. Ошкая. Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1969, 329.

## DERIVATIVES OF 4-BROMOINDANEDIONE-1,3

G. Čema, V. Oškāja

## SUMMARY

Derivatives of carbonyl- and active methylene groups of 4-bromoindanedione-1,3 have been prepared. Reactions with semicarbazide and thiosemicarbazide yielded semicarbazone and thiosemicarbazone of 4-bromoindanedione-1,3. Nitration, bromination and other reactions of the active methylene group were also carried out. By condensation of 4-bromoindanedione-1,3 with aromatic aldehydes a series of 2-benzylidene-4-bromoindanediones-1,3 were obtained.

УДК 547.665+547.314

Ю. Т. Ротберг, В. П. Ошкая

## О КОНДЕНСАЦИИ АНГИДРИДА 3-БРОМФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ С НЕКОТОРЫМИ $\beta$ -ДИКАРБОНИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

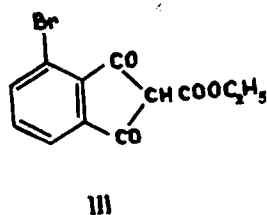
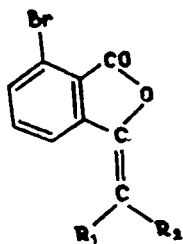
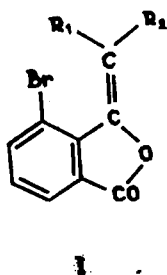
Поступило 7 VII 1969

Первичный продукт конденсации 3-бромфталевого ангидрида с ацетоуксусным эфиром в растворе уксусного ангидрида и триэтиламина является этиловым эфиром 4-броминдандион-1,3-карбоновой-2 кислоты. Приводятся ИК спектры продуктов конденсации 3-бромфталевого ангидрида с ацетоуксусным эфиром, ацетилацетоном, бензоилацетоном, дибензоилметаном и малоновым эфиром.

В нашей предыдущей работе [1] было показано, что конденсация ангидрида 3-бромфталевой кислоты с ацетоуксусным эфиром в растворе уксусного ангидрида и триэтиламина протекает иначе, чем с ацетилацетоном, бензоилацетоном, дибензоилметаном и малоновым эфиром. В отличие от других продуктов реакции — производных 3-метиленфталида (I или II). — продукт конденсации 3-бромфталевого ангидрида с ацетоуксусным эфиром, строение которого не было выяснено, при кипячении с разбавленной соляной кислотой дает 4-броминдандион-1,3.

Оказалось, что продукт конденсации 3-бромфталевого ангидрида с ацетоуксусным эфиром по своему составу близок этиловому эфиру 4-броминдандион-1,3-карбоновой-2 кислоты (III). Аналогичные промежуточные продукты конденсации ацетоуксусного эфира с 3-хлор- и 4-хлорфталевыми ангидридами описаны в литературе [2, 3], и их структуры можно считать доказанными.

Из первичного продукта конденсации 3-бромфталевого ангидрида с



I и II

- а)  $R_1 = -COCH_3$ ;  $R_2 = -COCH_3$ ;
- б)  $R_1 = -COCH_3$ ;  $R_2 = -COC_6H_5$ ;
- в)  $R_1 = -COC_6H_5$ ;  $R_2 = -COC_6H_5$ ;
- г)  $R_1 = -COOC_2H_5$ ;  $R_2 = -COOC_2H_5$ .

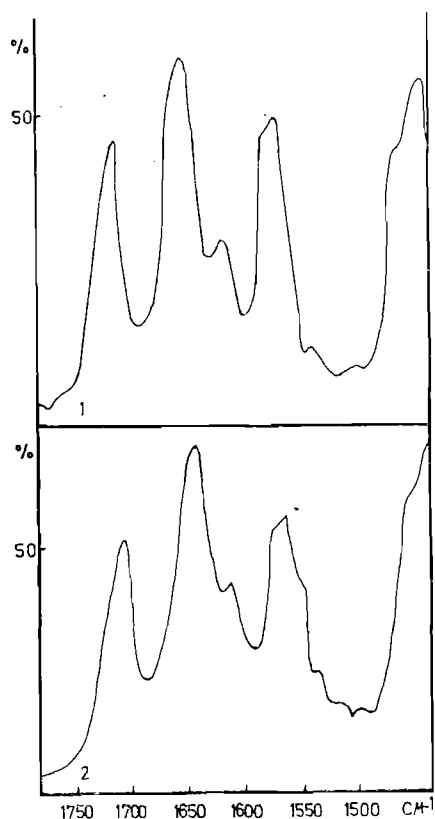


Рис. 1. ИК спектры: 1 — неоочищенного продукта конденсации; 2 — соединения III.

ацетоуксусным эфиром удалось получить очищенное вещество, элементарный состав которого полностью соответствует формуле III. Температура плавления очищенного продукта (164—165°) мало отличается от т. пл. неоочищенного продукта (161—162°), и эти вещества не дают депрессии температур плавления. ИК спектры обоих веществ, снятые в районе абсорбции карбонильных групп, оказались практически идентичными (рис. 1), и их характер соответствует спектрам этиловых эфиров 4-хлор- и 5-хлориндандион-1,3-карбоновых-2 кислот [2; 3]. Из всего этого следует, что первичный выделяемый продукт конденсации 3-бромфталевого ангидрида с ацетоуксусным эфиром в растворе уксусного ангидрида и триэтиламина является сравнительно чистым этиловым эфиром 4-броминдандион-1,3-карбоновой-2 кислоты (III)

Были сняты также ИК спектры продуктов конденсации 3-бромфталевого ангидрида с ацетилацетоном, бензоилацетоном, дибензоилметаном и малоновым эфиром. Как можно было ожидать, во всех ИК спектрах этих веществ наблюдаются сильно выраженные максимумы в районе 1789—1805  $см^{-1}$ , соответствующие карбонилам фталидного цикла.

Таблица 1

Инфракрасные спектры поглощения в интервале 1500—1800  $см^{-1}$ \*

№ п/п	Наименование соединения	Характеристические частоты в $см^{-1}$ и процент поглощения
1	Неочищенный продукт конденсации 3-бромфталевого ангидрида с ацетоуксусным эфиром	1575(50); 1585(44); 1619(27); 1654(65); 1713(48);
2	Этиловый эфир 4-броминдандион-1,3-карбоновой-2-кислоты	1575(54); 1583(49); 1620(39); 1652(63); 1713(52);
3	4-(или 7-)-Бромфталиацетилацетон	1590(42); 1630(60); 1653(34); 1719(52); 1797(62)
4	4-(или 7-)-Бромфталилбензоилацетон	1581(57); 1598(52); 1622(68); 1658(51); 1686(47); 1789(70)
5	4-(или 7-)-Бромфталилдибензоилметан	1555(27); 1574(35); 1592(37); 1619(32); 1650(33); 1796(36)
6	4-(или 7-)-Бромфталилмалоновый эфир	1583(32); 1646(35); 1696(39); 1727(55); 1803(40)

\* Спектры сняты для твердых веществ в парафиновом масле на приборе ИКС-14 (призма NaCl)



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Этиловый эфир 4-броминдандион-1,3-карбоновой-2 кислоты.** 4,54 г (0,02 мол) 3-бромфталевого ангидрида и 2,6 г (0,02 мол) ацетоуксусного эфира конденсируют в растворе 10 г (0,1 мол) уксусного ангидрида в присутствии 4 г (0,04 мол) триэтиламина, как описано ранее [1]. Продукт конденсации хорошо промывают водой и сушат при комнатной температуре. Получено 5,1 (85,9%) желтого продукта с т. пл. 161—162° (разл.).

Найдено %: С 47,31; Н 3,31; Вг 26,13;  $C_{12}H_9O_4Br$ . Вычислено %: С 48,51; Н 3,05; Вг 26,90.

Для очистки 2 г вышеполученного продукта обливают 1 литром горячей воды и растворяют при перемешивании. Фильтруют и фильтрат подкисляют 10 мл разбавленной соляной кислоты (1:1). Полученный осадок после сушки на воздухе весит 0,6 г (25,8%), т. пл. 164—165°. Депрессии точки плавления с вышеупомянутым неочищенным продуктом конденсации не дает.

Найдено %: С 48,15; Н 3,03; Вг 27,04;  $C_{12}H_9O_4Br$ . Вычислено %: С 48,51; Н 3,05; Вг 26,90.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Т. Ротберг, Г. Я. Чема, В. П. Ошкая. Изв. АН Латв. ССР, сер. хим. 1967, 70.
2. Г. Я. Чема, Ю. Т. Ротберг, В. П. Ошкая. Изв. АН Латв. ССР, сер. хим. 1968, 328.
3. Г. Я. Чема, Ю. Т. Ротберг, В. П. Ошкая. Изв. АН Латв. ССР, сер. хим. 1968, 466.

ON THE CONDENSATION OF 3-BROMOPHTHALIC ANHYDRIDE  
WITH SOME  $\beta$ -DICARBONYL COMPOUNDS

J. Rotberg, V. Oškāja

## SUMMARY

It is shown that as the result of 3-bromophthalic anhydride condensation with acetoacetate in acetic anhydride and triethylamine solution ethyl ester of 4-bromo-indanedione-1,3-carboxylic-2-acid is formed. Structures of previously obtained bromophthalic acetylacetone, bromophthalic benzoylacetone, bromophthalic dibenzoylmethane and bromophthalic malonate are confirmed by their IR spectra.

УДК 547.665

Ю. Т. Ротберг, В. П. Ошкая

## ИК СПЕКТРЫ И НЕКОТОРЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 4-НИТРО- И 5-НИТРО-2-(*n*-НИТРОФЕНИЛ)-ИНДАНДИОНОВ-1,3

Поступило 3 VII 1969

Описывается галогенирование 4-нитро-2-(*n*-нитроферил)-индандиона-1,3 и 5-нитро-2-(*n*-нитроферил)-индандиона-1,3 и приводятся ИК спектры исходных продуктов и их галогенпроизводных. Обсуждается цвет и строение во фталоильном кольце нитрированных 2-(*n*-нитроферил)-индандионов-1,3.

Недавно одним из авторов данного сообщения совместно с Г. Я. Вацагом было показано, что 2-фенилиндандионы-1,3, замещенные одновременно во фталоильном остатке и в фенильном радикале, непосредственно могут быть получены из соответствующих замещенных фталевых ангидридов и замещенных фенилуксусных кислот [1].

В дальнейшем представляло интерес исследовать некоторые свойства индандионов-1,3 этого ряда. В этой работе мы остановились на двух соединениях: 4-нитро-2-(*n*-нитроферил)-индандионе-1,3 (I) и 5-нитро-2-(*n*-нитроферил)-индандионе-1,3 (II) — веществах в твердом состоянии имеющих интенсивную окраску.

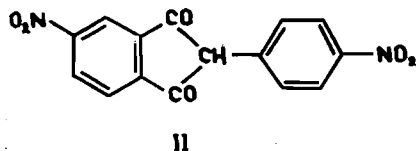
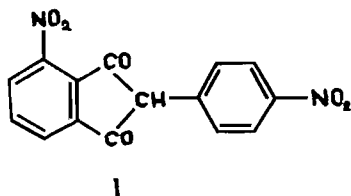


Таблица I

ИК спектры поглощения (в интервале 1500—1800  $\text{см}^{-1}$ )\*

№ п/п	Соединение	Полосы поглощения
1	4-Нитро-2-( <i>n</i> -нитроферил)-индандион-1,3	1501(46); 1526(38); 1569(34); 1594(34); 1611(25); 1698(28)
2	5-Нитро-2-( <i>n</i> -нитроферил)-индандион-1,3	1502(60); 1531(75); 1593(53); 1691(33)
3	4-Нитро-2-хлор-2-( <i>n</i> -нитроферил)-индандион-1,3	1521(7,9); 1548(68); 1602(43); 1728(62); 1765(40)
4	5-Нитро-2-хлор-2-( <i>n</i> -нитроферил)-индандион-1,3	1523(84); 1539(74); 1606(50); 1727(91); 1760(53)
5	4-Нитро-2-бром-2-( <i>n</i> -нитроферил)-индандион-1,3	1522(71); 1547(73); 1602(48); 1725(80); 1758(37)
6	5-Нитро-2-бром-2-( <i>n</i> -нитроферил)-индандион-1,3	1521(82); 1539(68); 1604(40); 1721(84); 1754(37)

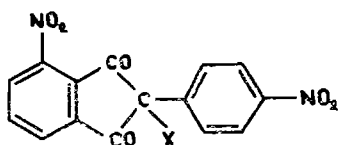
\* Спектры сняты для твердых веществ в парафиновом масле на приборе ИКС-14 (призма NaCl).

## 2-Галогенпроизводные

№ п/п	Соединение	Цвет кристаллов	Т. пл. °С и (растворитель для перекристаллизации)	Суммарная формула
1	IIIa	желтоватый	174—175° (укс. к-та)	$C_{15}H_7O_6N_2Cl$
2	IVa	желтоватый	184—185° (бензол)	$C_{15}H_7O_6N_2Cl$
3	IIIб	белый	182—184° (хлороформ)	$C_{15}H_7O_6N_2Br$
4	IVб	белый	200—202° (бензол)	$C_{15}H_7O_6N_2Br$

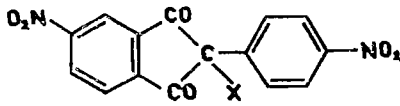
Для получения представлений о тонкой структуре данных веществ были сняты ИК спектры в районе абсорбции двойных связей  $1500—1800\text{ см}^{-1}$  (табл. 1). В спектре как I, так и II к абсорбции карбонильных групп можно отнести только одну полосу в каждом отдельном случае —  $1698\text{ см}^{-1}$  (для I) и  $1694\text{ см}^{-1}$  (для II). Такую спектральную картину в литературе [2] объясняют существованием в кристаллах аналогичных соединений енольных структур, которые стабилизируются межмолекулярными или внутримолекулярными водородными связями. Интересно отметить, что в спектре 2-(*p*-нитрофенил)-индандиона-1,3 [3] наблюдается еще более пониженная частота карбонильной группы — при  $1646\text{ см}^{-1}$  и примерно то же самое справедливо для 5-нитро-2-фенилиндандиона-1,3 [4].

Получить продукты реакций карбонильных групп I и II нам пока не удалось. Оксимирование [5] и иминирование [6] по обычно применяемым методикам дало опять исходные продукты. При действии хлора или брома на I или II происходит замещение водородного атома в положении 2 с образованием соответствующих 2-галогенпроизводных (III и IV).



III

- а)  $x = -Cl$   
б)  $x = -Br$



IV

- а)  $x = -Cl$   
б)  $x = -Br$

2-Галогенпроизводные (III и IV), в отличие от исходных продуктов, белого или светло-желтого цвета и в ИК спектре показывают характерные раздвоенные пики при  $1721—1765\text{ см}^{-1}$ , неоднократно описанные в литературе для индандионов-1,3 дикетонного строения [7].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**4-Нитро-2-хлор-2-(*p*-нитрофенил)-индандион-1,3** и **5-нитро-2-хлор-2-(*p*-нитрофенил)-индандион-1,3**. 1,56 г (0,005 мол) соответственно I или II суспендируют в 30 мл четыреххлористого углерода и медленно пропускают ток хлора до изменения окраски в желтую. Полученный желтый осадок (83—90%) отфильтровывают, сушат. Растворитель для перекристаллизации, т. пл. и данные анализов см. таблицу 2.

**4-Нитро-2-бром-2-(*p*-нитрофенил)-индандион-1,3** и **5-нитро-2-бром-2-(*p*-нитрофенил)-индандион-1,3**. 3,12 г (0,01 мол) соответственно I или II добавляют 40 мл ледяной уксусной кислоты и 5,5 мл 2 М раствора брома в уксусной кислоте. Нагревают на водяной бане до полного перехода осадка в раствор и еще несколько минут. После

Таблица 2

2-(*p*-нитрофенил)-нитроинданедионов-1,3

Элементарный анализ							
найдено %				вычислено %			
С	Н	N	галоген	С	Н	N	галоген
51,90	2,25	8,32	9,97	51,97	2,04	8,08	10,23
51,71	2,14	8,01	11,35	51,97	2,04	8,08	10,23
45,64	1,98	7,13	20,67	46,06	1,80	7,16	20,43
46,36	1,86	7,25	20,09	46,06	1,80	7,16	20,43

охлаждения из раствора выпадает белый осадок (50—55%), который после фильтрации и сушки перекристаллизовывают из подходящего растворителя (табл. 2). Разбавлением фильтрата можно получить добавочное количество менее чистого бромпроизводного.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Ошкая, Г. Я. Ванаг. Уч. зап. ЛГУ. Химия, 1964, 57, 73. 2. О. Я. Нейланд, В. Я. Крое. Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1964, 483. 3. А. К. Арен, О. Я. Нейланд, Г. Я. Ванаг. ДАН СССР, 1960, 132, 115. 4. Ю. Т. Ротберг, С. К. Ротберга, В. П. Ошкая. Уч. зап. ЛГУ, Химия, 1970, 117, 168. 5. J. Kloss. Die Pharmazie, 1954, 9, 682. 6. Г. Я. Ванаг, Я. Ф. Фрейманис, Г. Ф. Закис. ЖОХ, 1957, 27, 2509. 7. О. Нейланд. В. сб.: Циклические  $\beta$ -дикетоны. Изд-во АН Латв. ССР, Рига, 1961, 41.

IR SPECTRA AND SOME DERIVATIVES OF 4-NITRO- AND 5-NITRO-2-(*p*-NITROPHENYL)-INDANEDIONES-1,3

J. Rotberg, V. Oškāja

## SUMMARY

2-Chloro- and 2-bromoderivatives of 4-nitro- and 5-nitro-2-(*p*-nitrophenyl)-indanediones-1,3 have been obtained. IR spectra of newly prepared derivatives together with spectra of starting materials are discussed.

УДК 547.665

Ю. Т. Ротберг, С. К. Ротберга, В. П. Ошкая

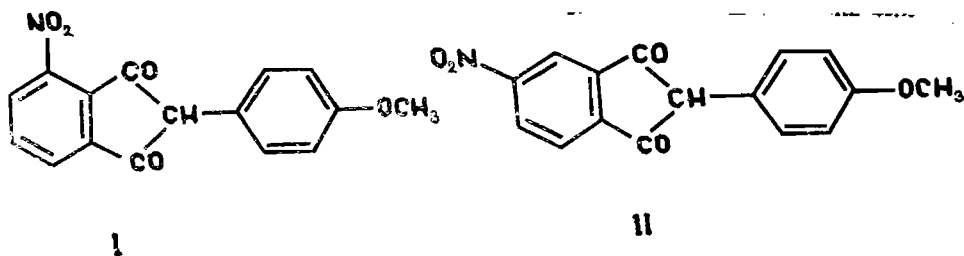
## 4-НИТРО- И 5-НИТРО-2-(*n*-МЕТОКСИФЕНИЛ)-ИНДАНДИОНЫ-1,3

Поступило 3 VII 1969

Описывается синтез 4-нитро-2-(*n*-метоксифенил)-индандиона-1,3 и 5-нитро-2-(*n*-метоксифенил)-индандиона-1,3 и некоторых их производных. Проводится сравнение ИК спектров этих темноокрашенных соединений с их аналогами, которые содержат только один заместитель.

Метод непосредственного синтеза 2-фенилиндандионов-1,3 в растворе уксусного ангидрида и триэтиламина [1—8] дает возможность получить разные типы замещенных представителей упомянутого класса соединений. Для дальнейшего выяснения применимости данного синтетического метода мы задались целью синтезировать 2-фенилиндандионы-1,3, содержащие отличающиеся друг от друга по своим электроно-донорным и акцепторным свойствам заместители во фталоильном кольце и в фенильном радикале.

Так, при конденсации 3- и 4-нитрофталевых ангидридов с *n*-метоксифенилуксусной кислотой, нам удалось с хорошими выходами (72 и 75,4%) получить соответственно 4-нитро-2-(*n*-метоксифенил)-индандион-1,3 (I) и 5-нитро-2-(*n*-метоксифенил)-индандион-1,3 (II), молекулы которых содержат одновременно электронодонорную и электроноакцепторную группы. Эти вещества оказались окрашенными более интенсивно, чем любые другие до сих пор известные 2-ариллиндандионы-1,3, — в черный (I) и черно-фиолетовый (II) цвет.



Мы сняли ИК спектры как соединений I и II, так и известных в литературе 2-(*n*-метоксифенил)-индандиона-1,3 (бесцветный), 4-нитро-2-фенилиндандиона-1,3 (темнокрасный) и 5-нитро-2-фенилиндандиона-1,3 (красно-фиолетовый). Сопоставление данных ИК спектров (табл. 1) показывает, что, как I, так и II, имеют почти аналогичные спектры поглощения со своими аналогами, не содержащими метоксильных групп в фенильном радикале. В отличие от 2-(*n*-метоксифенил)-индандиона-1,3, спектр которого свидетельствует о дикетонной форме, все остальные соединения, очевидно, енолизваны. В работе [9], посвященной проблемам

Т а б л и ц а

## ИК спектры замещенных 2-фенилиндандионов-1,3\*

№ п/п	Соединение	Максимумы поглощения в районе 1500—1800 см <sup>-1</sup> для твердых веществ
1	2-( <i>p</i> -Метоксифенил) индандион-1,3	1512(71); 1575(57); 1603(61); 1695(93); 1730(59)
2	4-Нитро-2-фенилиндандион-1,3	1522(77); 1567(75); 1603(74); 1690(76)
3	4-Нитро-2-( <i>p</i> -метоксифенил)-индандион-1,3	1519(78); 1565(75); 1593(74); 1684(61)
4	5-Нитро-2-фенилиндандион-1,3	1532(76); 1575(81); 1612(58); 1649(73)
5	5-Нитро-2-( <i>p</i> -метоксифенил)-индандион-1,3	1508(74); 1530(79); 1580(86); 1603(78) 1649(69)

\* Спектры сняты на приборе UR-10 в КВт; в скобках указан процент поглощения.

окрашенности 2-ариллиндандионов-1,3, авторы выражают мысль, что окрашенные модификации представляют собой енольные формы, стабилизация которых происходит за счет межмолекулярных или внутримолекулярных водородных связей. Отличие в окраске I и II и их аналогов без метоксигрупп пока не имеет достаточного объяснения и требует дополнительных исследований. Интересно, что щелочные растворы I и II красного цвета, то есть имеют менее интенсивную окраску.

Как I, так и II, при действии ацетата аммония в ледяной уксусной кислоте, дают имины. Для 4-нитро-2-(*p*-метоксифенил)-индандиона-1,3 удалось приготовить также и диоксим.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**4-Нитро-2-(*p*-метоксифенил)-индандион-1,3 (I).** 4,83 г (0,025 моль) 3-нитрофталевого ангидрида и 4,15 г (0,025 моль) *p*-метоксифенилуксусной кислоты при нагревании на водяной бане растворяют в 30,6 г (0,3 моль) уксусного ангидрида в колбе с обратным холодильником, закрытым хлоркальциевой трубкой. Через обратный холодильник прибавляют 7,58 г (0,075 моль) триэтиламина. Раствор окрашивается в темнокрасный цвет и наблюдается интенсивное выделение газа. Нагревание продолжают 15 минут, после чего содержимое колбы выливают на 100 г льда и 50 мл концентрированной соляной кислоты. Образуется масло, которое затвердевает и затем превращается в черное твердое вещество. После разложения уксусного ангидрида осадок отфильтровывают, промывают водой и суспендируют в 2 литрах 2%-ного раствора едкого натра. Перемешиванием раствора добиваются более полного растворения I. Фильтруют, подкисляют соляной кислотой (1:1); выделяется черный осадок технического I, вес которого после сушки 5,35 г (72,0%), т. пл. 155–162°. После двукратной перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты т. пл. 175–176,5°.

Найдено %: С 64,71; Н 3,93; N 4,98. C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N. Вычислено %: С 64,65; Н 3,73; N 4,71.

**Диоксим 4-нитро-2-(*p*-метоксифенил)-индандиона-1,3** 0,6 г (0,002 моль) I и 2 г солянокислого гидроксилamina растворяют в 50 г метанола и прибавляют 0,3 г безводной соды, растворенной в минимальном количестве воды. Кипятят на водяной бане в течение 52 часов (с перерывами). Механически отделяют небольшое количество образовавшейся черной смолы, подкисляют соляной кислотой и фильтруют. Полученный осадок 3 раза кристаллизуют из разбавленного метанола. Получено сероватое вещество с т. пл. 212–213° (разл.).

Найдено %: С 59,30; Н 4,01; N 13,32. C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. Вычислено %: С 58,72; Н 4,00; N 12,84.

**Имин 4-нитро-2-(*p*-метоксифенил)-индандиона-1,3.** 0,6 г (0,002 моль) I и 1 г безводного ацетата аммония кипятят в 5 мл ледяной уксусной кислоты в течение получаса. Темно-красный раствор выливают в воду, образовавшийся коричневый осадок фильтруют, сушат и кристаллизуют из ледяной уксусной кислоты. После повторной перекристаллизации т. пл. 220–222°.

Найдено %: С 64,70; Н 4,08; N 9,51.  $C_{16}H_{12}O_4N_2$ . Вычислено %: С 64,86; Н 4,08; N 9,45.

**5-Нитро-2-(*p*-метоксифенил)-индандион-1,3 (II).** Получают из 4,83 г (0,025 мол) 4-нитрофталевого ангидрида и 4,15 г (0,025 мол) *p*-метоксифенилуксусной кислоты аналогично I. Вес технического продукта 5,6 г (75,4%). После двухкратной перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты получают вещество темно-фиолетового цвета с т. пл. 195—196°.

Найдено %: С 64,60; Н 4,09; N 5,01.  $C_{16}H_{11}O_5N$ . Вычислено %: С 64,65; Н 3,73; N 4,71.

**Имин 5-нитро-2-(*p*-метоксифенил)-индандиона-1,3.** Получают аналогично предыдущему имину. После двухкратной перекристаллизации из уксусной кислоты темно-фиолетовое вещество, которое плавится при 267—270°.

Найдено %: С 65,76; Н 4,36; N 9,20.  $C_{16}H_{12}O_4N_2$ . Вычислено %: С 64,86; Н 4,08; N 9,45.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. C. Godfrey, R. A. Barness. J. Am. Chem. Soc., 1958, 80, 3902.
2. В. Ошкая, Г. Ванаг. Изв. АН Латв. ССР, 1961, № 3, 67.
3. В. Ошкая, Г. Ванаг. Изв. АН Латв. ССР, 1961, № 6, 57.
4. В. П. Ошкая, Г. П. Ванаг. Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1961, 69.
5. В. П. Ошкая, Г. Я. Ванаг. Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1962, 81.
6. В. П. Ошкая, Г. Я. Ванаг. Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1962, 87.
7. В. П. Ошкая, Г. Я. Ванаг. Уч. зап. ЛГУ (химия), 1964, 57, 73.
8. P. Hrnčiar. Acta facultatis rerum naturalium Universitatis Comenianae, Chimia, 1966, 10, 527.
9. О. Я. Нейланд, В. Я. Кроге. Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1964, 483.

#### 4-NITRO- AND 5-NITRO-2-(*p*-METHOXYPHENYL)-INDANEDIONES-1,3

J. Rotberg, S. Rotberga, V. Oškāja

#### SUMMARY

Synthesis of 4-nitro- and 5-nitro-2-(*p*-methoxyphenyl)-indanediones-1,3 and some of their derivatives has been carried out. IR spectra of the prepared compounds are compared with those of similar compounds containing only one substituent.

Ю. Т. Ротберг, В. П. Ошкая

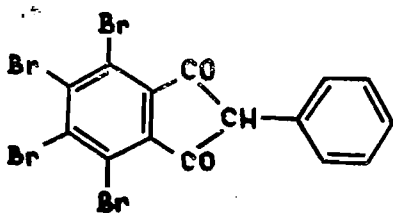
### 4,5,6,7-ТЕТРАБРОМ-2-ФЕНИЛИНДАНДИОН-1,3

Поступило 3 VII 1969

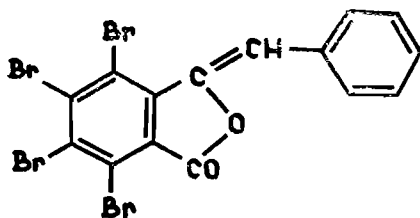
Описывается непосредственный синтез 4, 5, 6, 7-тетрабром-2-фенилиндандиона-1,3 из тетрабромфталевого ангидрида и фенилуксусной кислоты, дающий высокий выход. Получены также 2-хлор- и 2-бромпроизводные 4, 5, 6, 7-тетрабром-2-фенилиндандиона-1,3. Приводятся ИК спектры впервые синтезированных соединений.

Из тетрагалогензамещенных 2-фенилиндандионов-1,3 в литературе описаны 4,5,6,7-тетрахлор- и 4,5,6,7-тетрайодиндандионы-1,3 [1, 2], которые были получены конденсацией тетрахлор- и соответственно тетрайодфталевых ангидридов с фенилуксусной кислотой в растворе триэтиламина и уксусного ангидрида.

Нам показалось интересным исследовать подобную конденсацию в случае тетрабромфталевого ангидрида и проверить возможность получения 4,5,6,7-тетрабром-2-фенилиндандиона-1,3 (I), синтез которого в литературе не описан.



I



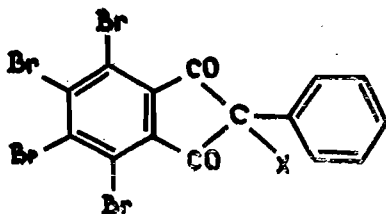
II

Плохая растворимость тетрабромфталевого ангидрида в уксусном ангидриде вызывает необходимость значительно увеличивать количество применяемого уксусного ангидрида и, следовательно, триэтиламина (по сравнению с конденсацией ангидрида незамещенной фталевой кислоты [3]). Но такие изменения дают возможность провести конденсацию при температуре кипящей водяной бани и ожидаемый продукт (I) получить с выходом 97,8%. Продукт конденсации не содержит примеси изомерного тетрабромбензальфталида (II). На это указывает отсутствие в ИК спектре образца продукта реакции максимума в области 1780—1805  $\text{см}^{-1}$ , характеризующего карбонил фталидного кольца.

Водородный атом в положении 2 4,5,6,7-тетрабром-2-фенилиндандиона-1,3 легко замещается на хлор и бром с образованием соединений



IIIа и соответственно IIIб. Из карбонильных производных нам не удалось получить диоксим 1, но при действии ацетата аммония в ледяной уксусной кислоте образовался имин, который, однако, трудно выделить в чистом виде, ибо при перекристаллизации происходит разложение последнего на исходный 1.



III

- а)  $x = -Cl$   
 б)  $x = -Br$

В ИК спектрах поглощения (табл. 1) как 4,5,6,7-тетрабром-2-фенилиндандиона-1,3, так и его 2-хлор- и 2-бромпроизводных наблюдается раздвоенный пик в районе  $1705-1770\text{ см}^{-1}$  характерный для дикетонной формы индандионов-1,3 [4].

Таблица

Инфракрасные спектры поглощения (в интервале  $1500-1800\text{ см}^{-1}$ )\*

№ п/п	Соединение	Полосы поглощения
1	4,5,6,7-Тетрабром-2-фенилиндандион-1,3	1518(18); 1711(73); 1746(27)
2	2-Хлор-4,5,6,7-тетрабром-2-фенилиндандион-1,3	1521(13); 1729(81); 1764(35)
3	2,4,5,6,7-Пентабром-2-фенилиндандион-1,3	1518(18); 1723(75); 1755(42)

\* Спектры сняты для твердых веществ в парафиновом масле на приборе ИКС-14 (призма NaCl).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**4,5,6,7-Тетрабром-2-фенилиндандион-1,3 (I).** В колбе с обратным холодильником, закрытым хлоркальциевой трубкой, растворяют 23,2 г (0,05 моль) тетрабромфталевого ангидрида и 6,8 г (0,05 моль) фенилуксусной кислоты в 306 г (3 моль) уксусного ангидрида при нагревании. Колбу переносят на кипящую водяную баню и через холодильник прибавляют 30,3 г (0,3 моль) сухого триэтиламина. Нагревают на водяной бане в течение 30 минут, после чего реакционную смесь выливают на 800 г льда и 150 мл концентрированной соляной кислоты. После расложения уксусного ангидрида полученный светло-коричневый осадок фильтруют, промывают водой и сушат. Вес полученного вещества 26,4 г (97,8%), т. пл.  $228-230^\circ$ . Повторная перекристаллизация из ледяной уксусной кислоты или хлорбензола дает светло-желтое вещество с т. пл.  $258-259^\circ$ .

Найдено %: С 33,47; 33,55; Н 1,10; 1,06; Br 59,84; 59,13.  $C_{15}H_6O_2Br_4$ . Вычислено %: С 33,50; Н 1,12; Br 59,43.

**2-Хлор-4,5,6,7-тетрабром-2-фенилиндандион-1,3 (IIIа).** 2,7 г (0,005 моль) I суспендируют в 25 мл ледяной уксусной кислоты и пропускают медленный ток хлора около 10 минут. Несколько часов оставляют при комнатной температуре, потом твердое вещество фильтруют, промывают уксусной кислотой и сушат. Вес 2,42 г (83,9%),

т. пл. 173—174°. После двукратной перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты т. пл. 177—178°.

Найдено %: С 31,39; Н 0,89; Hal 62,79.  $C_{15}H_5O_2Br_4Cl$ . Вычислено %: С 31,48; Н 0,88; Hal 62,05.

**2,4,5,6,7-Пентабром-2-фенилиндандион-1,3 (IIIб).** 2,7 г (0,005 мол) 1, 1,25 г (0,005 мол) диоксан-дибромида и 25 мл ледяной уксусной кислоты нагревают на водяной бане в течение 10 мин. Охлаждают и отфильтровывают полученный осадок. Вес после сушки 1,85 г, т. пл. 175—177°. После двукратной перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты т. пл. 181—182°.

Найдено %: С 29,05; Н 1,20; Br 63,66;  $C_{15}H_5O_2Br_5$ . Вычислено %: С 29,21; Н 0,82; Br 64,78.

**Иминирование 4,5,6,7-тетрабром-2-фенилиндандиона-1,3.** 2,7 г (0,005 мол) 1 и 1,8 г ацетата аммония и 25 мл ледяной уксусной кислоты кипятят 30 минут. Охлаждают и отфильтровывают образовавшийся красно-фиолетовый осадок. Вес 1,85 г т. пл. 190—200°.

Найдено %: С 33,43; Н 1,51; N 2,46; Br 58,26.  $C_{15}H_7OBr_4N$ . Вычислено %: С 33,56; Н 1,31; N 2,61; Br 59,54.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Ошкая, Г. Я. Ванга. Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1961, 69. 2. В. П. Ошкая, Г. Я. Ванга. Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1962, 81. 3. В. Ошкая, Г. Ванга. Изв. АН Латв. ССР, 1961, № 3, 67. 4. О. Нейланд. В. сб.: Циклические β-дикетоны. Изд-во АН Латв. ССР, Рига, 1961, 50.

#### 4,5,6,7-TETRABROMO-2-PHENYLINDANEDIONE-1,3

J. Rotberg, V. Oškāja

#### SUMMARY

Direct synthesis of 4,5,6,7-tetrabromo-2-phenyl-indanedione-1,3 producing good yields has been described. Its 2-bromo- and 2-chloroderivatives have also been prepared. IR spectra of the products obtained are added.

М. Я. Пейнберг, Э. Ю. Янсон, П. Ф. Каган

## ХИНОЛИНКАРБОДИТИОВЫЕ КИСЛОТЫ

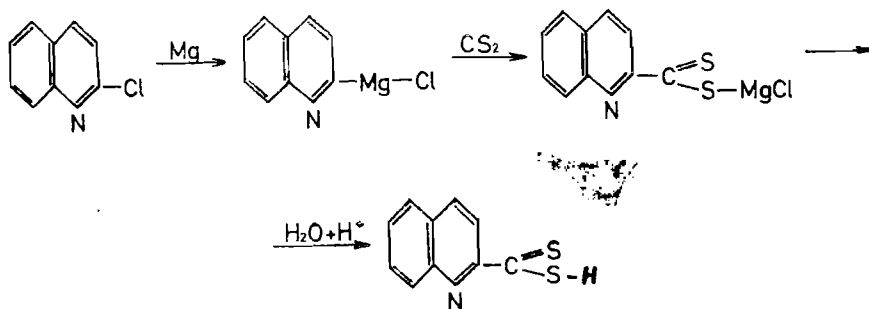
### I. СИНТЕЗ ХИНОЛИНКАРБОДИТИОВЫХ КИСЛОТ И НЕКОТОРЫХ ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Разработан метод синтеза хинолинкарбодитиовых кислот, основанный на взаимодействии тригалогензамещенных с гидросульфидом натрия. Получены устойчивые к окислению кислородом воздуха калиевые, цинковые и опиевые соли, а также этиловые эфиры и дисульфиды 2- и 4-хинолинкарбодитиовых кислот.

Карбодитиовые кислоты в последнее время исследуются с целью их использования в качестве аналитических реагентов [1—5]. Однако о применении для этих целей гетероциклических азотсодержащих карбодитиовых кислот в литературе сведений почти нет. Лишь Яник и Савицки в 1965 г. показали возможность использования изомерных 4-антипиринкарбодитиовых кислот для гравиметрического и фотометрического определения кобальта [6—8]. Поэтому авторы данной статьи решили исследовать карбодитиовые кислоты хинолина.

Нами синтезированы 2- и 4-хинолинкарбодитиовые кислоты. Эти соединения можно получить двумя путями:

1) из галогензамещенных хинолина через его магниевое производное по следующей схеме:

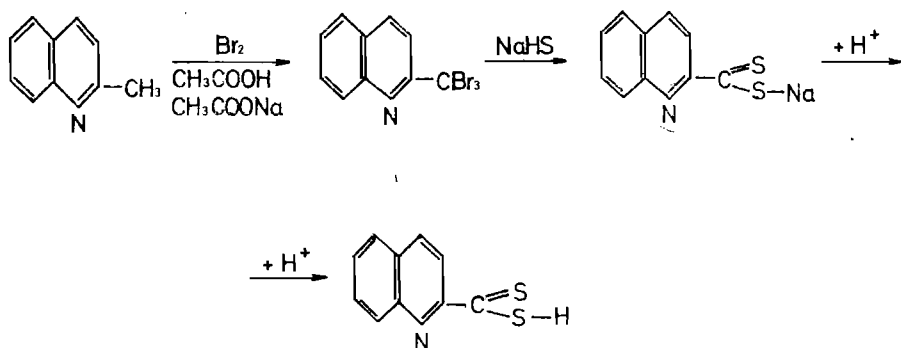


Синтез осуществляется в тетрагидрофурановом растворе (вместо обычно применяемого эфирного раствора);

2) Из соответствующих метилпроизводных хинолина по следующей схеме (см. след. страницу):

Выход кислот при работе по первому способу составляет 28%, а по второму — 47%. Большой выход является значительным преимуществом второго способа синтеза.

Некоторые затруднения возникают при очистке кислот. Наилучшим



способом для этой цели оказалось осаждение их из диметилформидных растворов добавлением эфира.

Физические константы и выходы полученных соединений приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

Производные 2-хинолинкарбодитиовой кислоты

№ п/п	Соединение	Окраска	Выход %	Т. пл. °С	Вычислено %		Найдено %	
					N	S	N	S
1	Калиевая соль (V)	фиолетово-красная	32	295—7	5,75	26,34	5,70	26,85
2	Цинковая соль (VII)	желто-оранжевая	36	103—5	5,86	27,16	5,51	27,08
3	Тетраэтиламмониевая соль (X)	темно-красная	26,3	с разл. 138—9	4,35	19,99	4,54	19,63
4	Тетрафениларсониевая соль (XI)	темно-красная	38,6	153	2,37	10,91	2,19	10,83
5	Этиловый эфир (XIII)	оранжево-желтая	65,6	121—2	5,99	27,48	6,23	27,34
6	Дисульфид (XV)	красная	27,1	181—4 с разл.	6,82	31,24	6,61	29,56

Таблица 2

Производные 4-хинолинкарбодитиовой кислоты

№ п/п	Соединение	Окраска	Выход %	Т. пл. °С	Вычислено %		Найдено %	
					N	S	N	S
1	Калиевая соль* (VI)	темно-красная	28,3	310—314 с разл.	5,75	26,34	5,34	25,93
2	Цинковая соль (VIII)	желто-оранжевая	24,7	120—122 с разл.	5,86	27,16	5,43	26,78
3	Тетраэтиламмониевая соль (X)	красная	38,4	86—88	4,35	19,99	4,59	19,72
4	Тетрафениларсониевая соль (XII)	красная	33,5	141—42	2,37	10,91	2,28	10,74
5	Этиловый эфир (XIV)	оранжево-желтая	72,2	108—109	5,99	27,48	6,12	27,23
6	Дисульфид (XVI)	красная	32,3	162—164 с разл.	6,82	31,24	6,45	28,84

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Трибром-2-метилхинолин (I)** [9]. В двухлитровую колбу, снабженную механической мешалкой с глицириновым затвором, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, капельной воронкой, помещают 200 г (2,4 моль) хорошо измельченного безводного ацетата натрия, 400 г (190 мл, 3,3 моль) ледяной уксусной кислоты (х. ч.) и 56 г (5С мл, 0,4 моль) 2-метилхинолина. Смесь нагревают на водяной бане до 70° и по каплям, при интенсивном перемешивании, прибавляют раствор 200 г (64 мл, 1,25 моль) брома в 400 г ледяной уксусной кислоты. Прибавление раствора брома производят в течение 3 часов, температуру реакционной смеси при этом поддерживают 70°. После этого смесь нагревают еще в течение получаса, затем охлаждают до комнатной температуры. Охлажденную реакционную смесь выливают в 800 мл ледяной воды. Выпавший желтоватый осадок отфильтровывают, промывают водой, затем спиртом и эфиром. После двукратной перекристаллизации из этилового спирта получают 115 г (78%) белого кристаллического продукта с т. пл. 125—6°, (по литературным данным т. пл. 128°С).

Найдено %: С 31,30; Н 1,59; N 3,97; Br 63,62.  $C_{10}H_6NBBr_3$ . Вычислено %: С 31,62; Н 1,69; N 3,68; Br 63,10.

**Трибром-4-метилхинолин (II)**. Синтез II из лепидина проводят аналогично синтезу I с небольшими изменениями. После прибавления всего брома в реакционную смесь нагревают в течение 3 часов при температуре 90°. Выход 72%. Белые кристаллы, т. пл. 164,5°—166° (из спирта).

Найдено %: С 31,45; Н 1,71; N 3,85; Br 63,45.  $C_{10}H_6NBBr_3$ . Вычислено %: С 31,62; Н 1,69; N 3,68; Br 63,10.

В таблице 3 приведена зависимость выхода II от продолжительности и температуры нагревания.

Таблица 3

№ п/п	4-метилхинолин	Br <sub>2</sub> г	Продолжительность нагревания в часах	Температура реакции °С	Выход II	
					г	%
1	14,3	50	1	60	17,5	46
2	14,3	50	1	70	19	50
3	14,3	50	2	70	20,6	54,5
4	14,3	50	2	80	22,2	58,7
5	14,3	50	3	80	24,9	65,6
6	14,3	50	2	90	24,2	64,3
7	14,3	50	3	90	28,8	78
8	14,3	50	4	90	24,7	65

**2-хинолинкарбодитиовая кислота (III).**

а) К 1,68 г (0,07 моль) магниевых стружек, помещенных в четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой с глицириновым затвором, капельной воронкой с противодавлением, трубкой для ввода азота, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, добавляют кристалл иода. Все дальнейшие операции проводят в атмосфере сухого азота. Систему продувают сухим азотом, колбу слегка нагревают до возгонки иода.

Для получения хлористого 2-хинолилмагния через капельную воронку прибавляют 2 мл бромистого этила и раствор 10 г (0,07 моль) 2-хлорхинолина в 60 мл тетрагидрофурана. После прибавления ~30 мл колбу подогревают на водяной бане до начала реакции, затем небольшими порциями в течение 1 часа добавляют остальной раствор 2-хлорхинолина. Нагреванием на водяной бане скорость реакции поддерживают на таком уровне, чтобы тетрагидрофуран все время слабо кипел.

Для полного растворения магния необходимо нагревать реакционную смесь при помешивании еще в течение 3 часов.

2-хинолилмагниихлорид представляет собой желтоватую суспензию.

Затем реакционную смесь охлаждают смесью льда с солью. Для получения 2-ди-тиохинолилмагниихлорида через капельную воронку при постоянном перемешивании и охлаждении медленно приливают раствор 5,3 г (4,2 мл, 0,07 моль) сероуглерода в 10 мл тетрагидрофурана. Реакционная смесь окрашивается в темно-красный цвет.

После прибавления всего сероуглерода перемешивание продолжают еще в течение 3 часов и продукт реакции оставляют стоять на ночь при комнатной температуре. На следующий день темно-красную вязкую жидкость осторожно разлагают 100 г льда, разбавляют водой до 250 мл и подкисляют разбавленной соляной кислотой (1:1) до рН 2. Затем тетрагидрофуран отгоняют в слабом вакууме, водный раствор экстрагируют тремя порциями по 30 мл хлороформа. III переходит в хлороформный слой.

Хлороформные вытяжки объединяют, хлороформ отгоняют. Остаток представляет собой темно-красную, частично твердую массу, которая при охлаждении через 6 часов полностью затвердевает.

Продукт очищают следующим образом.

10 г реакционного продукта растворяют в 20 мл диметилформамида, отфильтровывают и фильтрат вливают в 60 мл эфира. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают эфиром и высушивают в вакуумном эксикаторе. Операцию повторяют три раза. Получают 4,1 г (28%) III, представляющей собой темно-красное кристаллическое вещество с т. пл. 145—6°.

III сравнительно хорошо растворима в хлороформе, диоксане, диметилформамиде, тетрагидрофуране; нерастворима в воде, бензоле, ксилоле, четыреххлористом углероде.

Найдено %: С 55,41; Н 3,20; N 6,56; S 30,98.  $C_{10}H_8NS_2$ . Вычислено %: С 55,63; Н 3,43; N 6,82; S 31,23%.

б) 12,9 г натрия растворяют в 115 г (145 мл) метанола. Полученный раствор метилата натрия разделяют на две равные части. Одну часть насыщают сероводородом в течение 4 часов, пока увеличение веса не достигнет 10,2 г. После этого обе части соединяют вместе.

К полученному таким образом раствору сульфида натрия небольшими порциями при помешивании в течение 1,5 часов добавляют 38 г (0,1 мол) I. Раствор становится темно-красным, и происходит повышение температуры. Температура не должна превысить 45—50°C.

После прибавления всего I реакционную смесь перемешивают при 50° в течение 1 часа, затем охлаждают до комнатной температуры и отфильтровывают осадок, включающий в себя смесь непрореагировавшего I с бромидом натрия.

Фильтрат разбавляют дистиллированной водой до 260 мл, фильтруют. К прозрачному фильтрату при охлаждении льдом по каплям прибавляют ледяную уксусную кислоту до pH 2. Выпадает темно-красная вязкая масса, которая быстро затвердевает. Очистку продукта производят, как описано в пункте а. Получают 7,8 г (38,4%) III с т. пл. 145—6°.

Найдено %: N 6,63; S 30,87.  $C_{10}H_8NS_2$ . Вычислено %: N 6,82; S 31,23.

**4-хинолинкарбодитиовая кислота (IV).** Синтез IV, исходя из трибромлепидина, и очистку проводят аналогично синтезу III из трибромхиналлина.

38 г (0,1 мол) II обрабатывают 160 мл спиртового раствора сульфида натрия. Полученный раствор 4-хинолинкарбодитиоата натрия подкисляют ледяной уксусной кислотой и выделяют 15,6 г сырого продукта. После очистки получают 10,1 г (48%) красновато-коричневых кристаллов IV с т. пл. 97—8°.

IV сравнительно хорошо растворима в хлороформе, диоксане, диметилформамиде, не растворяется в воде, четыреххлористом углероде, ароматических углеводородах.

Найдено %: С 57,98; Н 3,38; N 6,56; S 30,67.  $C_{10}H_7NS_2$ . Вычислено %: С 58,63; Н 3,43; N 6,82; S 31,23%.

**2-хинолинкарбодитиоат калия (V).** 1 г (0,005 мол) III растворяют в 7 мл хлороформа и к полученному раствору добавляют 0,56 г (0,01 мол) гидрата окиси калия в 8 мл этанола. Через 1,5—2 часа при охлаждении выпадают окрашенные в темно-красный цвет кристаллы калиевой соли. После кристаллизации из изоамилового спирта — выпадают фиолетово-красные кристаллы с т. пл. 295—7°. Выход 0,38 г (32%). Продукт хорошо растворим в воде, диоксане, диметилформамиде, частично в хлороформе, нерастворим в гексане, четыреххлористом углероде, бензоле, ксилоле.

Найдено %: N 5,70; S 26,85.  $C_{10}H_6KNS_2$ . Вычислено %: N 5,75; S 26,34.

**4-хинолинкарбодитиоат калия (VI).**

Аналогично получают VI, соответственно из IV, с т. пл. 310—314° (разл.), вес 0,33 г (28,3%).

Найдено %: N 5,34; S 25,93.  $C_{10}H_6KNS_2$ . Вычислено %: N 5,75; S 26,34.

**2-хинслинкарбодитиоат цинка (VII).** 1,8 г (0,01 мол) ацетата цинка растворяют в 25 мл воды и прибавляют 10 мл ледяной уксусной кислоты. К этому раствору медленно, при помешивании добавляют 30 мл свежеприготовленного водного раствора 2-хинолинкарбодитиоата натрия (получаемый обработкой 4,2 г (0,012 мол) трибромлепидина сульфидом натрия). Выпавший осадок отфильтровывают, высушивают на воздухе. Соль плохо растворима в большинстве органических растворителей.

Очистку производят следующим образом: 0,2 г цинковой соли растворяют в 20 мл диоксана. Раствор нагревают с активированным углем и отфильтровывают. Охлажденный раствор вливают в 50 мл эфира. Выпавший осадок отфильтровывают, высушивают на воздухе. Эту операцию повторяют три раза. Выход 1,0 г (36%). т. пл. 103—5° (разл.).

Найдено %: N 5,51; S 27,08.  $C_{20}H_{12}N_2S_4Zn$ . Вычислено %: N 5,91; S 27,16.

**4-хинолинкарбодитиоат цинка (VIII).** Аналогично получают VIII, выход 0,7 г (24,7%), т. пл. 120—2° (разл.).

Найдено %: N 5,43; S 26,78.  $C_{20}H_{12}N_2S_4Zn$ . Вычислено %: N 5,91; S 27,16.

**Опиевые соли 2- и 4-хинолинкарбодитиновых кислот.**

а) 2-хинолинкарбодитиоат тетраэтиламмония. (IX).

К 30 мл водно-спиртового раствора 2-хинолинкарбодитиоат натрия добавляют 1,65 г (0,01 мол) иодида тетраэтиламмония. Образующийся 2-хинолинкарбодитиоат тетраэтиламмония извлекают встряхиванием с двумя порциями хлороформа (по 6 мл). Для освобождения от капелек воды хлороформный экстракт фильтруют через бумажный фильтр. Темно-красный фильтрат медленно, по каплям, вливают в стакан с 100 мл бензола. Выпадает красное маслообразное вещество, скапливающееся на дне стакана. Бензол декантируют, а маслообразный продукт помещают в холодильник. Через сутки продукт затвердевает. После перекристаллизации из амилового спирта получают 0,87 г (26,3%) темно-красных кристаллов с т. пл. 138—9°. Хорошо растворяются в воде, ацетоне, хлороформе, низших спиртах; плохо в эфире, ароматических углеводородах.

Найдено %: N 4,54; S 19,63.  $C_{18}H_{26}N_2S_2$ . Вычислено %: N 4,35; S 19,99.

б) 4-хинолинкарбодитиоат тетраэтиламмония (X)

Аналогично получают X, красные кристаллы, т. пл. 86—88°, выход 1,1 г (33,5%). X растворяется в воде лишь при нагревании (35—40°), хорошо в ацетоне, хлороформе, низших спиртах, плохо в эфире, ароматических углеводородах.

Найдено %: N 4,59; S 19,72.  $C_{18}H_{26}N_2S_2$ . Вычислено %: N 4,35; S 19,99.

в) 2-хинолинкарбодитиоат тетрафениларсония (XI)

К 30 мл водно-спиртового раствора 2-хинолинкарбодитиоата натрия добавляют 0,42 г (0,01 мол) хлорида тетрафениларсония. При охлаждении в ледяной ванне выпадают красные кристаллы, хорошо растворимы в хлороформе, диоксане, плохо в воде. После кристаллизации из амилового спирта получается препарат с т. пл. 153°. Выход 2,2 г (38,6%).

Найдено %: N 2,19; S 10,83.  $C_{34}H_{26}NS_2As$ . Вычислено %: N 2,37; S 10,91.

д) 4-хинолинкарбодитиоат тетрафениларсония (XII).

Получено аналогично, т. пл. 141—2°, выход 1,9 г (33,5%).

Найдено %: N 2,28; S 10,74.  $C_{34}H_{26}NS_2As$ . Вычислено %: N 2,37; S 10,91.

**Этиловый эфир 2-хинолинкарбодитиновой кислоты (XIII).** 0,5 г (0,002 мол) V растворяют в 20 мл воды и по каплям при размешивании прибавляют 0,5 г (0,4 мл; 0,0032 мол) диэтилсульфата. Реакционную смесь встряхивают на механической мешалке в течение 0,5 часа. Выпадает желто-оранжевый осадок эфира, который отфильтровывают и перекристаллизовывают из гексана. Выход 0,3 г (65,6%), т. пл. 121—2°.

Найдено %: N 6,23; S 27,34.  $C_{12}H_{11}NS_2$ . Вычислено %: N 5,99; S 27,48.

**Этиловый эфир 4-хинолинкарбодитиновой кислоты (XIV).** XIV получают аналогично из VI. Выход 0,34 г (72,2%), т. пл. 108—9°.

Найдено %: N 6,12; S 27,23.  $C_{12}H_{11}NS_2$ . Вычислено %: N 5,99; S 27,48.

**Дисульфиды 2- и 4-хинолинкарбодитиновых кислот (XV, XVI).** Дисульфиды получают путем окисления красной кровяной солью соответствующих хинолинкарбодитиновых кислот или их солей в щелочной среде. Дисульфиды относительно хорошо растворимы в хлороформе, диоксане, однако не кристаллизуются из них. Для очистки их растворяют в диоксане, раствор фильтруют и добавляют к нему 2—3-кратное количество эфира. Выпадают желтовато-красные продукты. Выход XV 27,1%, т. пл. 181—4° (разл.).

Найдено %: N 6,61; S 29,56.  $C_{20}H_{12}N_2S_4$ . Вычислено %: N 6,82; S 31,24. Выход XVI 32,3%, т. пл. 162—4° (разл.). Найдено %: N 6,45; S 28,84. Вычислено %: N 6,82; S 31,24.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Ю. Янсон, М. Д. Гертнер, Ю. А. Банковский. Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1964, 57, 53.
2. Э. Ю. Янсон, Я. П. Скривелис, Ю. А. Банковский и др. Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1964, 57, 59.
3. А. А. Аписит, Э. Ю. Янсон, Е. Э. Адрияне. Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1967, 88, 83.
4. Г. П. Рудзит, А. К. Кауке, Э. Ю. Янсон. Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1967, 88, 93.
5. А. А. Аписит, Э. Ю. Янсон. Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1968, 400.
6. B. Janik, V. Savicki. Chem. anal., 1965, 10, 121.
7. B. Janik, V. Savicki. Microchim. acta, 1965, No. 2, 386.
8. B. Janik, V. Savicki, J. Weyers. Microchim. acta, 1965, No. 5—6, 810.
9. D. L. Hamrick. J. Chem. Soc., 1923, 123, 2882.

**CHINOLINCARBODITHIOACIDS**

**I. Synthesis of chinolincarbodithioacids and its derivatives**

**M. Peinberga, E. Jansons, P. Kagens**

**SUMMARY**

A convenient method of synthesis 2- and 4- chinolincarbodithioacids has been elaborated.

Stable to oxidation potassium, zinc, onium salts, as well as, disulphides and ethyl ethers of 2- and 4- chinolincarbodithioacids have been obtained.



М. Я. Пейнберг, Э. Ю. Янсон, П. Ф. Каган

## ХИНОЛИНКАРБОДИТИОВЫЕ КИСЛОТЫ

### II. СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ 2- И 4-ХИНОЛИНКАРБОДИТИОАТОВ ТЕТРАЭТИЛАММОНИЯ

Поступило 3 VII 1969

Сняты ультрафиолетовые спектры поглощения растворов 2- и 4-хинолинкарбодитиоатов тетраэтиламмония в органических растворителях.

Изучены качественные реакции с 21 ионом металлов, приблизительно определена чувствительность этих реакций. Исследована экстрагируемость 2- и 4-хинолинкарбодитиоатов металлов в случае четырех органических растворителей при рН 1, рН 5 и рН 9.

В литературе описано применение ониевых солей карбодитиовых кислот в качестве аналитических реагентов [1—4]. Нами найдено, что в случае 2- и 4-хинолинкарбодитиовых кислот для этой цели наиболее подходящими являются их тетраэтиламмониевые соли. Они представляют собой красные кристаллические вещества, устойчивые на воздухе, в водных растворах, а также в растворах органических растворителей.

Спектры поглощения растворов 2- и 4-хинолинкарбодитиоатов в органических растворителях были сняты с помощью спектрофотометра СФ-4А (кварцевая кюветка, толщиной в 1 см). Как видно на рис 1, спектры имеют два больших максимума поглощения: для 2-хинолинкарбодитиоата тетраэтиламмония [I]

1) при  $\lambda = 257 - 260$  нм ( $\epsilon_{\text{макс}} = 18.000 - 19.800$ ) и

2) при  $\lambda = 341$  нм ( $\epsilon_{\text{макс}} = 11980 - 12600$ )

для 4-хинолинкарбодитиоата тетраэтиламмония (II)

1) при  $\lambda = 307 - 309$  нм ( $\epsilon_{\text{макс}} = 10.900 - 11.000$ ) и

2) при  $\lambda = 355$  нм ( $\epsilon_{\text{макс}} = 8300 - 8600$ ).

Батохромный сдвиг максимумов поглощения 2-хинолинкарбодитиовой кислоты по сравнению с 4-хинолинкарбодитиовой кислотой, разумеется, связан с увеличением цепи сопряжения и уменьшением энергии возбуждения  $\pi$  — электронов в первом из этих соединений.

Для изучения устойчивости хлороформенных растворов I и II были сняты УФС непосредственно после растворения I и II в хлороформе и через 24 часа.

Как видно из рис. 2, УФС не претерпевали существенных изменений, что говорит о весьма высокой устойчивости хлороформенных растворов I и II.

Для исследования качественных реакций использовались водные растворы 2- и 4-хинолинкарбодитиоатов тетраэтиламмония [I, II].

К 3 мл буферной смеси с рН 1, рН 5 и рН 9 прибавляют 1 каплю 0,5 м раствора соли металла и 1 каплю 0,2 м водного раствора I или II.

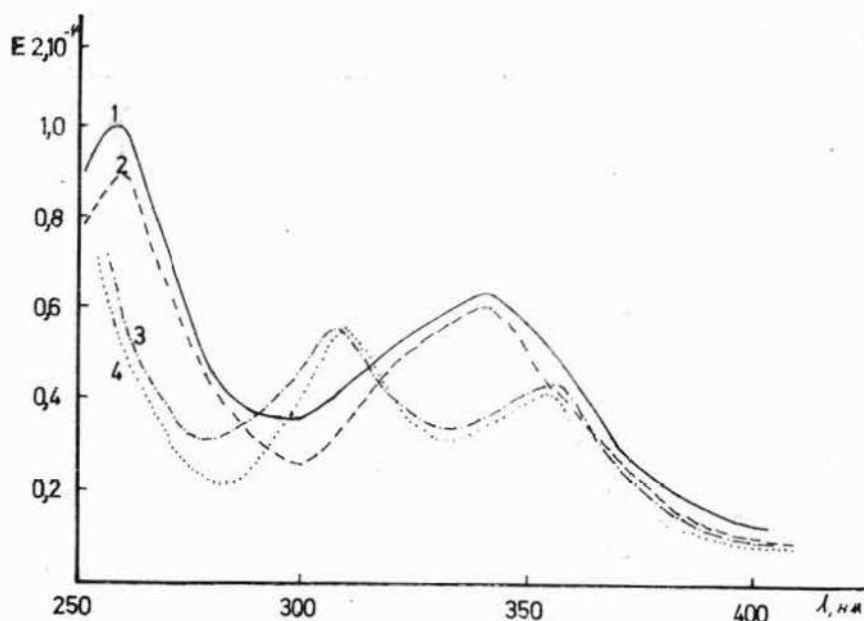


Рис. 1. Спектры поглощения в органических растворителях: I в: 1 — в хлороформе, 2 — в этаноле; II в: 3 — в хлороформе, 4 — в этаноле.

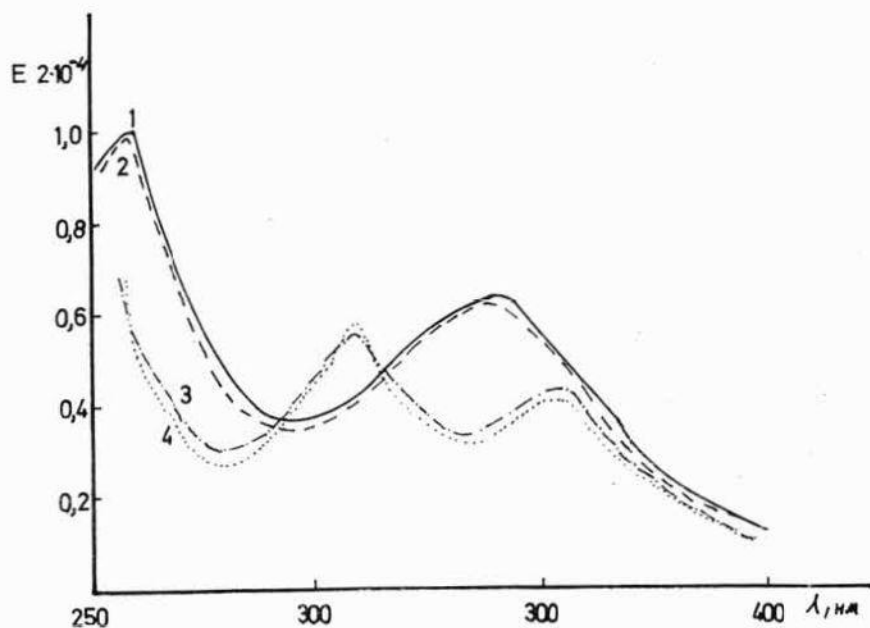


Рис. 2. Спектры поглощения в растворе хлороформа: I: 1 — непосредственно после растворения в хлороформе, 2 — через 12 часов; II: 3 — непосредственно после растворения в хлороформе, 4 — через 12 часов.

Т а б л и ц а 1

## Качественные реакции 2-хинолинкарбодитиоата тетраэтиламмония с ионами металлов

Me <sup>n+</sup>	pH = 1 (HCl или HNO <sub>3</sub> )		pH = 5 (CH <sub>3</sub> COOH + + CH <sub>3</sub> COONa)		pH = 9 (NH <sub>4</sub> OH + + NH <sub>4</sub> Cl)	
	цвет осадка	пред. разб.	цвет осадка	пред. разб.	цвет осадка	пред. разб.
Cu <sup>2+</sup>	темно-коричневый	1 : 10 <sup>7</sup>	коричневый	1 : 10 <sup>7</sup>	коричневый	1 : 10 <sup>7</sup>
Ag <sup>+</sup>	красный	1 : 10 <sup>6</sup>	красный	1 : 10 <sup>6</sup>	красный	1 : 10 <sup>6</sup>
Zn <sup>2+</sup>	желтый	1 : 10 <sup>7</sup>	желтый	1 : 10 <sup>6</sup>	не реагирует	—
Cd <sup>2+</sup>	желтый	1 : 10 <sup>6</sup>	зеленовато-желтый	1 : 10 <sup>6</sup>	зеленовато-желтый	0 : 10 <sup>6</sup>
Hg <sup>2+</sup>	желтоватая муть	1 : 10 <sup>7</sup>	не реагирует	—	не реагирует	—
Co <sup>2+</sup>	бурый	1 : 10 <sup>8</sup>	бурый	1 : 10 <sup>7</sup>	бурый	1 : 10 <sup>7</sup>
Ni <sup>2+</sup>	фиолетовый	1 : 10 <sup>8</sup>	красно-фиолетовый	1 : 10 <sup>7</sup>	красно-фиолетовый	1 : 10 <sup>7</sup>
Fe <sup>2+</sup>	серо-зеленый	1 : 10 <sup>7</sup>	серо-зеленый	1 : 10 <sup>6</sup>	серо-зеленый	1 : 10 <sup>6</sup>
Fe <sup>3+</sup>	серо-зеленый	1 : 10 <sup>7</sup>	серый	1 : 10 <sup>7</sup>	не реагирует	—
Mn <sup>2+</sup>	розовый	1 : 10 <sup>5</sup>	красный	1 : 10 <sup>4</sup>	не реагирует	—
Sn <sup>2+</sup>	желтоватая муть	1 : 10 <sup>7</sup>	не реагирует	—	не реагирует	—
Sn <sup>4+</sup>	желтый	1 : 10 <sup>6</sup>	желтый	1 : 10 <sup>6</sup>	не реагирует	—
Pb <sup>2+</sup>	оранжевый	1 : 10 <sup>7</sup>	оранжевый	1 : 10 <sup>7</sup>	не реагирует	—
Ga <sup>3+</sup>	желтый	1 : 10 <sup>6</sup>	лимонно-желтый	1 : 10 <sup>6</sup>	лимонно-желтый	1 : 10 <sup>6</sup>
Ti <sup>+</sup>	желтый	1 : 10 <sup>7</sup>	зеленовато-желтый	1 : 10 <sup>6</sup>	желтый	1 : 10 <sup>6</sup>
As <sup>III, V</sup>	желтый	1 : 10 <sup>7</sup>	оранжево-желтый	1 : 10 <sup>7</sup>	желтый	1 : 10 <sup>6</sup>
Sb <sup>III, V</sup>	оранжевый	1 : 10 <sup>7</sup>	оранжево-желтый	1 : 10 <sup>7</sup>	не реагирует	—
Bi <sup>3+</sup>	желтый	1 : 10 <sup>6</sup>	желтый	1 : 10 <sup>6</sup>	не реагирует	—
Mo <sup>VI</sup>	желтый	1 : 10 <sup>7</sup>	желтоватая муть	1 : 10 <sup>7</sup>	не реагирует	—
W <sup>VI</sup>	желтый	1 : 10 <sup>7</sup>	зеленовато-желтый	1 : 10 <sup>7</sup>	не реагирует	—
V <sup>V</sup>	розовый	1 : 10 <sup>6</sup>	не реагирует	—	не реагирует	—

Таблица 2

Качественные реакции 4-хинолинкарбодитиоата, тетраэтиламмония с ионами металлов

Me <sup>n+</sup>	pH = 1 (HCl или HNO <sub>3</sub> )		pH = 5 (CH <sub>3</sub> COOH + CH <sub>3</sub> COONa)		pH = 9 (NH <sub>4</sub> OH + NH <sub>4</sub> Cl)	
	цвет осадка	пред. разб.	цвет осадка	пред. разб.	цвет осадка	пред. разб.
Cu <sup>2+</sup>	бурый	1 : 10 <sup>7</sup>	бурый	1 : 10 <sup>7</sup>	бурый	1 : 10 <sup>7</sup>
Ag <sup>+</sup>	красно-бурый	1 : 10 <sup>6</sup>	красно-бурый	1 : 10 <sup>6</sup>	бурый	1 : 10 <sup>6</sup>
Zn <sup>2+</sup>	желтый	1 : 10 <sup>7</sup>	оранжево-желтый	1 : 10 <sup>7</sup>	не реагирует	—
Cd <sup>2+</sup>	оранжево-желтый	1 : 10 <sup>6</sup>	оранжево-желтый	1 : 10 <sup>6</sup>	желтый	1 : 10 <sup>6</sup>
Hg <sup>2+</sup>	желтый	1 : 10 <sup>8</sup>	желтый	1 : 10 <sup>7</sup>	не реагирует	—
Co <sup>2+</sup>	темно-коричневый	1 : 10 <sup>7</sup>	темно-коричневый	1 : 10 <sup>7</sup>	коричневый	1 : 10 <sup>6</sup>
Ni <sup>2+</sup>	красно-фиолетовый	1 : 10 <sup>8</sup>	фиолетовый	1 : 10 <sup>7</sup>	фиолетовый	1 : 10 <sup>7</sup>
Fe <sup>2+</sup>	красно-бурый	1 : 10 <sup>7</sup>	бурый	1 : 10 <sup>7</sup>	бурый	1 : 10 <sup>7</sup>
Fe <sup>3+</sup>	зеленый	1 : 10 <sup>7</sup>	зеленый	1 : 10 <sup>7</sup>	не реагирует	—
Mn <sup>2+</sup>	желтоватая муть	1 : 10 <sup>4</sup>	не реагирует	—	не реагирует	—
Sn <sup>2+</sup>	желтоватая муть	1 : 10 <sup>8</sup>	желтый	1 : 10 <sup>7</sup>	не реагирует	—
Sn <sup>4+</sup>	желтоватая муть	1 : 10 <sup>7</sup>	не реагирует	—	не реагирует	—
Pb <sup>2+</sup>	темно-коричневый	1 : 10 <sup>7</sup>	бурый	1 : 10 <sup>6</sup>	бурый	1 : 10 <sup>6</sup>
Ga <sup>3+</sup>	лимонно-желтый	1 : 10 <sup>6</sup>	желтый	1 : 10 <sup>6</sup>	лимонно-желтый	1 : 10 <sup>6</sup>
Tl <sup>+</sup>	оранжево-желтый	1 : 10 <sup>7</sup>	желтый	1 : 10 <sup>7</sup>	оранжево-желтый	1 : 10 <sup>7</sup>
As <sup>III, V</sup>	лимонно-желтый	1 : 10 <sup>7</sup>	желтый	1 : 10 <sup>7</sup>	не реагирует	—
Sb <sup>III, V</sup>	лимонно-желтый	1 : 10 <sup>7</sup>	не реагирует	—	не реагирует	—
Bi <sup>3+</sup>	желтый	1 : 10 <sup>7</sup>	желтый	1 : 10 <sup>7</sup>	не реагирует	—
Mo <sup>VI</sup>	желтоватая муть	1 : 10 <sup>7</sup>	желтый	1 : 10 <sup>7</sup>	не реагирует	—
W <sup>VI</sup>	желтоватая муть	1 : 10 <sup>7</sup>	не реагирует	—	не реагирует	—
V <sup>V</sup>	не реагирует	—	не реагирует	—	не реагирует	—

Таблица 3

Экстрагируемость 2-хинолинкарбодитиоатов органическими растворителями

Me <sup>n+</sup>	pH = 1				pH = 5				pH = 9				Цвет экстракта
	CHCl <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> OH	CH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> Cl	CHCl <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> OH	CH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> Cl	CHCl <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> OH	CH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> Cl	
Cu <sup>2+</sup>	***	***	*	**	***	**	—	**	***	**	—	*	бурый
Ag <sup>+</sup>	***	**	—	**	***	**	—	**	***	*	—	**	красный
Zn <sup>2+</sup>	***	*	—	***	***	*	—	**	нр	нр	нр	нр	желтый
Cd <sup>2+</sup>	***	**	*	***	***	*	—	**	***	*	*	**	лимонно-желтый
Hg <sup>2+</sup>	**	**	*	**	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	светло-желтый
Co <sup>2+</sup>	**	**	*	**	***	*	*	**	***	*	*	**	бурый
Ni <sup>2+</sup>	**	**	*	**	**	**	*	*	*	**	*	**	красно-фиолетов.
Fe <sup>2+</sup>	**	*	—	**	**	—	*	*	**	—	—	*	серо-зеленый
Fe <sup>3+</sup>	*	*	—	**	*	*	*	*	нр	нр	нр	нр	серый
Mn <sup>2+</sup>	**	**	*	*	**	*	*	**	нр	нр	нр	нр	красный
Sn <sup>2+</sup>	***	*	—	**	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	желтый
Sn <sup>4+</sup>	**	**	—	**	***	*	—	**	нр	нр	нр	нр	нр желтый
Pb <sup>2+</sup>	***	*	*	**	***	*	—	**	нр	нр	нр	нр	оранжево-желтый
Ga <sup>3+</sup>	***	**	*	**	***	*	*	**	***	*	*	*	лимонно-желтый
Tl <sup>+</sup>	**	—	—	**	**	*	—	**	**	*	—	*	лимонно-желтый
As <sup>III, V</sup>	***	*	—	**	***	*	—	**	нр	нр	нр	нр	оранжевый
Sb <sup>III, V</sup>	***	*	*	**	**	*	*	***	нр	нр	нр	нр	оранжевый
Bi <sup>3+</sup>	***	*	*	**	***	*	*	**	нр	нр	нр	нр	желтый
Mo <sup>VI</sup>	**	*	—	**	**	—	—	*	нр	нр	нр	нр	желтый
W <sup>VI</sup>	**	*	—	**	**	*	—	*	нр	нр	нр	нр	лимонно-желтый
V <sup>V</sup>	**	—	—	**	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	красный

— — не экстрагируется, \* — плохо экстрагируется, \*\* — хорошо экстрагируется, \*\*\* — очень хорошо экстрагируется, нр — в данной среде хинолинкарбодитиоат с ионом металла не реагирует.

Таблица 4

## Экстрагируемость 4-хиолинкарбодитиоатов органическими растворителями

Me <sup>n+</sup>	pH = 1				pH = 5				pH = 9				Цвет экстракта
	CHCl <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> OH	CH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> Cl	CHCl <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> OH	CH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> Cl	CHCl <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> OH	CH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> Cl	
Cu <sup>2+</sup>	***	*	—	**	***	*	—	**	***	—	—	**	бурый
Ag <sup>+</sup>	***	**	—	**	**	*	—	**	**	*	*	**	красно-бурый
Zn <sup>2+</sup>	*	**	—	**	*	*	—	*	нр	нр	нр	нр	желтый
Cd <sup>2+</sup>	***	**	—	***	***	*	—	**	***	—	—	**	желтый
Hg <sup>2+</sup>	**	—	**	**	*	*	—	**	нр	нр	нр	нр	лимонно-желтый
Co <sup>2+</sup>	**	*	*	**	**	—	—	**	***	—	*	**	коричный
Ni <sup>2+</sup>	***	—	—	***	—	—	—	**	***	—	—	**	фиолетовый
Fe <sup>2+</sup>	**	*	*	**	**	*	—	**	**	—	*	**	красно-бурый
Fe <sup>3+</sup>	*	*	*	**	*	—	—	**	нр	нр	нр	*	красно-бурый
Mn <sup>2+</sup>	**	*	*	*	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	желтый
Sn <sup>2+</sup>	***	—	—	**	***	—	—	**	нр	нр	нр	нр	желтый
Sn <sup>4+</sup>	**	—	—	*	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	лимонно-желтый
Pb <sup>2+</sup>	**	*	*	*	*	*	—	**	**	*	—	**	бурый
Ga <sup>3+</sup>	***	*	—	**	**	*	—	**	**	*	*	*	лимонно-желтый
Tl <sup>+</sup>	***	*	—	***	***	—	—	**	**	*	—	**	оранжево-желтый
As <sup>III, V</sup>	***	*	—	***	**	*	*	**	нр	нр	нр	нр	лимонно-желтый
Sb <sup>III, V</sup>	***	*	—	**	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	лимонно-желтый
Bi <sup>3+</sup>	**	*	*	**	***	*	*	**	нр	нр	нр	нр	желтый
Mo <sup>VI</sup>	**	**	*	**	**	*	—	**	нр	нр	нр	нр	желтый
W <sup>VI</sup>	**	*	—	**	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	желтый
V <sup>V</sup>	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	нр	

— — не экстрагируется \* — плохо экстрагируется, \*\* — хорошо экстрагируется  
\*\*\* — очень хорошо экстрагируется, нр — в данной среде хиолинкарбодитиоат с ионом металла не реагирует.

Для создания среды с pH 1, pH 5 и pH 9 применены соответственно 0,1 м HCl (или 0,1 м HNO<sub>3</sub> в случае ионов, образующих нерастворимые в воде хлориды), ацетатный и аммиачный буферные растворы. Результаты исследований представлены в табл. 1 и 2.

Наиболее перспективными для применения в экстракционно-фотометрическом анализе можно считать 2- и 4-хиолинкарбодитиоаты Cu, Cd, Ag, Co, Ni, Fe, обладающие наиболее интенсивными окрасками.

Для определения чувствительности реакций применена следующая методика: в пробирку наливают 5 мл раствора соли металла определенной концентрации и прибавляют 3 капли раствора реагента. Окраску раствора сравнивают с окраской в случае холостого опыта. При изменении окраски или выпадении осадка опыт повторялся с 10-кратно разбавленным раствором соли металла. Полученные данные представлены в таблицах 1 и 2.

Исследовалась экстрагируемость 2- и 4-хиолинкарбодитиоатов 4 органическими растворителями при pH 1, pH 5 и pH 9. Из экспериментальных данных, приведенных в таблицах 3 и 4, видно, что экстракция лучше протекает в кислой среде. Наилучшими экстрагентами являются хлороформ и 1,2-дихлорэтан.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Банковский, М. Д. Гертнер, Э. Ю. Янсон. Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1967, 88, 57.
2. А. А. Аписит, Э. Ю. Янсон, Е. Э. Адияне. Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1967, 88, 83.
3. Я. П. Скривелис, Э. Ю. Янсон, Ю. А. Банковский. Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки (химия), 1967, 88, 107.
4. А. А. Аписит, Э. Ю. Янсон. Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1968, 400.

**CHINOLINCARBODITHIOACIDS****II. Absorbtion spectra and qualitative reactions of tetraethylammonium 2-and 4-chinolincarboditioats****M. Peinberga, E. Jansons, P. Kagans****SUMMARY**

Ultraviolet absorbtion spectra of tetraethylammonium 2- and 4-chinolincarboditioats in organic solvents have been taken.

Qualitative reactions of 21 metal ions with tetraethylammonium 2- and 4-chinolincarboditioats and extraction for 2- and 4-chinolincarboditioats tetraethylammonia in 4 organic solvents at pH 1, pH 5 and pH 9 have been studed. The best extraction solvents are chloroform and 1,2-dichlorethane.

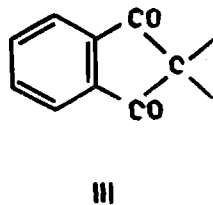
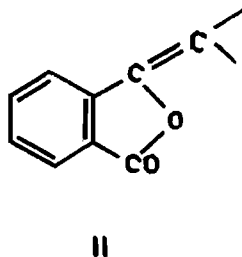
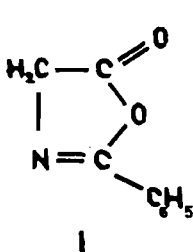
Ю. Т. Ротберг, С. К. Ротберга, В. П. Ошкая

## КОНДЕНСАЦИЯ ФТАЛЕВОГО АНГИДРИДА С ГИППУРОВОЙ КИСЛОТОЙ

Поступило 3 VII 1969

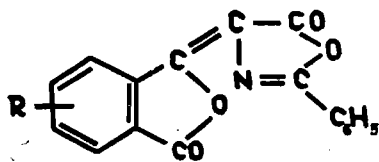
Конденсацией фталевого и замещенных нитрогруппами и галогенами фталевых ангидридов с гиппуровой кислотой, в растворе уксусного ангидрида в присутствии небольших количеств триэтиламина, получены 2-фенил-4-фталилоксазолон-5 и его производные с заместителями во фталильном остатке. Структура продуктов реакции подтверждена их ИК спектрами поглощения. Ангидрид 3,4-диметоксифталевой кислоты с гиппуровой кислотой конденсируется только в присутствии ацетата натрия.

В литературе известны реакции карбонильных соединений, в том числе и фталевого ангидрида, с гетероцическими компонентами активной метиленовой группы, например, с 2-фенилоксазолоном-5 (I) [1, 2]. Последний образуется во время реакции из гиппуровой кислоты в уксусном ангидриде в присутствии катализаторов [3—5].



В литературе давно описана конденсация фталевого ангидрида с гиппуровой кислотой в растворе уксусного ангидрида в присутствии ацетата натрия [3]. Продукт этой реакции — 2-фенил-4-фталилоксазолон-5 (IVa) был получен также из натриевой соли гиппуровой кислоты в уксусном ангидриде, но без применения ацетата натрия как катализатора [6]. В присутствии ацетата натрия по этой же схеме реакции гиппуровая кислота конденсируется с ангидридами 3-нитро- и 4-нитрофталевых кислот [7].

В реакциях конденсации гиппуровой кислоты с ароматическими альдегидами в качестве катализаторов иногда применяются третичные амины [2]. Нам показалось интересным исследовать реакции фталевого и замещенных фталевых ангидридов с гиппуровой кислотой в среде уксусного ангидрида в присутствии триэтиламина как катализатора. Некоторые соединения с активной метиленовой группой, например, фенилуксусная кислота [8] и ацетоуксусный эфир [9] с фталевым ангидридом в растворе уксусного ангидрида и триэтиламина, в зависимости



IV

IV

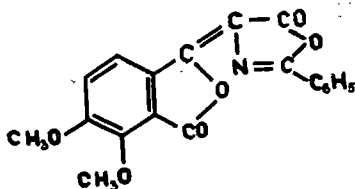
- а) R=H  
 б) R=4-(или 7)-NO<sub>2</sub>  
 в) R=5-(или 6) NO<sub>2</sub>  
 г) R=4-(или 7)-Cl  
 д) R=5-(или 6)-Cl  
 е) R=4-(или 7)-Br  
 ж) R=5-(или 6)-Br  
 з) R=4-(или 7)-I  
 и) R=5-(или 6)-I

от условий проведения конденсации, дают два ряда производных — 3-метиленфталида (II) или индандиона-1,3 (III).

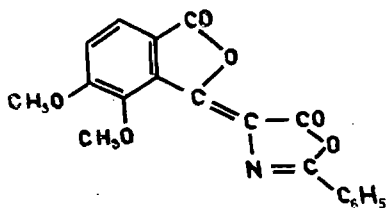
В данной работе мы установили, что уже в присутствии небольших количеств триэтиламина как фталевый, так и нитро- и галогензамещенные фталевые ангидриды легко реагируют с гиппуровой кислотой в растворе уксусного ангидрида. Продукты конденсации фталевого и нитрофталевых ангидридов оказались идентичными с соединениями, описанными в литературе [3, 7].

Полученные продукты — кристаллические вещества, окрашенные в желтый или оранжевый цвет. Образование некоторых из продуктов (IVа; IVб; IVв) в присутствии ацетата натрия, их элементарный состав и ИК спектры поглощения, снятые в интервале 1500—1800  $см^{-1}$  (табл. 1) подтверждают, что образовавшиеся соединения имеют структуры 2-фенил-4-фталилоксазолонов-5 (IV) и их производных с заместителями во фталильном остатке.

Все синтезированные соединения имеют широкие и интенсивные полосы поглощения в интервале 1810—1785  $см^{-1}$ . Эти полосы можно отнести к поглощению карбонильных групп; характерные  $\nu_{C=O}$  3-метиленфталидного карбонила указаны в районе 1800  $см^{-1}$  [10], которые в данном случае совпадают с  $\nu_{C=O}$  оксазолонового кольца при 1820—1760  $см^{-1}$  [11] или 1825  $см^{-1}$  [12]. Интенсивные полосы поглощения соединения IV при 1653—1677  $см^{-1}$  следует, видимо, приписать колебаниям связи C=N в оксазолонах, в которых упомянутая связь сопряжена с ароматическим ядром и C=C связью [10]. В литературе [11] для  $\nu_{C=N}$  указаны пределы 1645—1690  $см^{-1}$ . Максимумы поглощения C=C связей должны появляться при 1745—1770  $см^{-1}$  [11], но так как они мало интенсивны, их не всегда удается идентифицировать [12]. Как видно из вышеизложенного,



IVа



IVб



ИК спектры поглощения в интервале 1500—1800 см<sup>-1</sup>\*

Соединение	$\nu_{C=O}$ оксазолонного кольца и фталида	$\nu_{C=C}$	$\nu_{C=N}$ (оксазолонного кольца)	$\nu_{аромат}$	$\nu_{NO_2}$	Остальные максимумы района
IVа	1812(88) 1795(84)	1743(43)	1677(78)	1599(34)		1554(38)
IVб	1801(84) 1794(83)	1748(57)	1671(78) 1652(63)		1543(80)	1557(78)
IVв	1795(53)	1754(35)	1674(34) 1656(37)	1607(30)	1542(43)	
IVг	1794—1790(76)	1750(54)	1674(47) 1653(51)	1592(39)		1556(47) 1545(45)
IVд	1807(86) 1797(87)	1751(71)	1673(63) 1656(68)	1598(62)		1555(64) 1543(64)
IVе	1788(74) 1783(74)	1748(54)	1673(52) 1655(66)	1598(46)		1559(60) 1543(55)
IVж	1809(64) 1801(63)	1754(38)	1677(45) 1643(32)	1598(34)		1557(33) 1547(31)
IVз	1793(86) 1780(84)	1755(61)	1671(63) 1654(77)	1596(52)		1559(66) 1543(63)
IVи	1805(88) 1796(88)	1759(66)	1673(73) 1647(53)	1598(58)		1553(61)
V	1790(71)	1756(44)	1673(41) 1655(48)	1596(31)		1561(29) 1546(26)

\* Спектры сняты для твердых веществ в парафиновом масле на приборе ИКС-14 (призма NaCl).

Таблица 2

## 2-фенил-4-фталилоксазолон-5

№ п/п	Соединение	Суммарная формула	Цвет кристаллов	Температура разложения °C	Элементарный анализ							
					найдено, %				вычислено, %			
					C	H	N	галоген	C	H	N	галоген
1	IVа	C <sub>17</sub> H <sub>9</sub> O <sub>4</sub> N	зеленовато-желтый	253—255 <sup>1</sup>	69,92	3,25	5,00	—	70,10	3,11	4,81	—
2	IVб	C <sub>17</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	оранжевый	249—252 <sup>2</sup>	61,08	2,16	8,60	—	60,72	2,40	8,33	—
3	IVв	C <sub>17</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	оранжевый	268—270 <sup>3</sup>	60,87	2,57	8,64	—	60,72	2,40	8,33	—
4	IVг	C <sub>17</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> NCl	желтый	261—263	62,18	2,77	4,69	11,14	62,69	2,48	4,30	10,88
5	IVд	C <sub>17</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> NCl	желтый	232—233	62,58	2,60	4,78	11,39	62,69	2,48	4,30	10,88
6	IVе	C <sub>17</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> NBr	желтый	254—255	55,01	2,12	3,60	21,68	55,16	2,18	3,78	21,59
7	IVж	C <sub>17</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> NBr	светло-коричневый	235—240	55,13	2,20	3,84	21,80	55,16	2,18	3,78	21,59
8	IVз	C <sub>17</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> NJ	желтый	260—261	48,76	2,14	3,50	30,87	48,95	1,93	3,36	30,42
9	IVи	C <sub>17</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> NJ	желтый	210—213	49,09	1,72	3,56	30,37	48,95	1,93	3,36	30,42
10	V	C <sub>19</sub> H <sub>13</sub> O <sub>6</sub> N	желтый	233—234	65,13	3,60	3,89	—	64,96	3,73	3,99	—

<sup>1</sup> В лит. (2) т. пл. 240°. <sup>2</sup> В лит. (7) т. пл. 237—243° (разл.). <sup>3</sup> В лит. (7) т. пл. 258—259,5° (разл.).

данные ИК спектров синтезированных нами соединений хорошо согласуются с представлением о приписанной им структуре (IV).

Интересно отметить, что аналогичный продукт конденсации не удалось получить в случае ангидрида гемипиновой (3,4-диметоксифталевой) кислоты. При проведении реакции по общей методике, данной в экспериментальной части, было выделено опять непрореагировавшее исходное вещество. 2-фенил-4-диметоксифталилоксазолон-5 (Va и Vб) нам удалось приготовить, проведя конденсацию ангидрида гемипиновой кислоты с гиппуровой кислотой в присутствии ацетата натрия. Выход последней конденсации несколько ниже (38,4%) выходов 2-фенил-4-фталилоксазолонов-5, полученных в растворе уксусного ангидрида и триэтиламина (42—70%). Инактивирование метоксигруппами фталевого ангидрида в реакциях конденсации, проводимых в растворе уксусного ангидрида и триэтиламина, уже отмечено в литературе [13].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Конденсация фталевого и замещенных фталевых ангидридов с гиппуровой кислотой в присутствии триэтиламина.** 0,01 *мол* фталевого или замещенного (нитро- или галоген-) фталевого ангидрида и 1,8 г (0,01 *мол*) гиппуровой кислоты при нагревании растворяют в 10,2 г (0,1 *мол*) уксусного ангидрида. Дают раствору немного охладиться и, когда начинает выпадать осадок, прибавляют 0,5 г (0,005 *мол*) триэтиламина. Смесь оставляют в колбочке, закрытой хлоркальциевой трубкой, при комнатной температуре на 48 часов, затем отфильтровывают выпавший осадок, промывают небольшим количеством спирта и сушат. Выходы 42—70%. Кристаллизуют из хлорбензола, кроме IV, который кристаллизуют из нитробензола. Данные о полученных соединениях представлены в табл. 2.

**Конденсация ангидрида гемипиновой кислоты с гиппуровой кислотой в присутствии ацетата натрия.** 4,16 г (0,02 *мол*) ангидрида гемипиновой кислоты, 1,64 г (0,02 *мол*) ацетата натрия и 30,6 г (0,3 *мол*) уксусного ангидрида при перемешивании нагревают до 100° и прибавляют 3,6 г (0,02 *мол*) гиппуровой кислоты. Нагревание при 85° продолжают 1 час, затем добавляют воды и выпавший осадок отфильтровывают, промывают спиртом и сушат. Вес желтых кристаллов 2,7 г (38,4%). Кристаллизуют из хлорбензола (см. табл. 2).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Е. Картер. В сб.: Органические реакции т. 3, ИЛ, М., 1951, стр. 197.
2. С. И. Лурье, Е. С. Чаман. В сб.: Реакции и методы исследования органических соединений, кн 9, Госхимиздат, М., 1959, стр. 155.
3. E. Erlenmeyer. *Ann.*, 1893, 275, 1.
4. E. Erlenmeyer. *Ann.*, 1904, 337, 265.
5. И. Т. Струков. ЖОХ, 1953, 23, 690.
6. R. A. Bullerwell, A. Lawson. *J. Chem. Soc.*, 1952, 1351.
7. W. T. Smith, Calvin Hanna. *J. Amer. Chem. Soc.* 1951, 73, 2387.
8. В. Ошкая, Г. Ванга. Изв. АН Латв. ССР, 1961, № 3, 67.
9. В. П. Ошкая, Г. Я. Ванга. Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1964, 271.
10. Л. Беллами. Инфракрасные спектры сложных молекул, ИЛ, М., 1963, стр. 269 и 387.
11. Физические методы в химии гетероциклических соединений, под ред. А. Р. Катрицкого, Изд-во «Химия», М., 1966, стр. 528.
12. Применение спектроскопии в химии, под ред. В. Веста, ИЛ, М., 1959, стр. 369 и 427.
13. В. П. Ошкая, Г. Я. Ванга. Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1962, 87.

### CONDENSATION OF PHTHALIC ANHYDRIDE WITH HIPPURIC ACID

J. Rotberg, S. Rotberga, V. Oškāja

### SUMMARY

By condensation of phthalic anhydride and substituted phthalic anhydrides with hippuric acid in acetic anhydride solution in the presence of small quantities of triethylamine 2-phenyl-4-phthalal-oxazolone-5 and its derivatives containing nitro-groups or halogen atoms in the phthalal rest have been obtained. The structure of all prepared compounds was confirmed by means of their IR spectra. Similar condensation of 3,4-dimethoxyphthalic anhydride was carried out in the presence of sodium acetate.

А. П. Апинис, К. Н. Власова, А. А. Дукор, И. Ф. Каймин

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЛИНЕЙНЫХ РАЗМЕРОВ АРМИРОВАННОГО СТЕКЛОТКАНЬЮ ПОЛИКАПРОАМИДА

Поступило 3 VII 1969

Исследована температурная зависимость линейных размеров стеклотекстолита на основе поликапроамида (от  $-100^{\circ}$  до  $+200^{\circ}\text{C}$ ) с высоким содержанием стеклоткани (65—73%).

Выявлено, что при переходе в высокоэластическое состояние поликапроамида, происходит снижение коэффициента линейного теплового расширения композиции, что объясняется понижением модуля упругости полимера. На температуре стеклования полимера не сказывается присутствие стеклоткани.

Полиамиды, армированные стекловолокнистым наполнителем, получили за последнее время широкое распространение в промышленности. Ранее [1, 2] сообщалось, что была разработана технология получения стеклонаполненного поликапроамида (капролона «СН») методом анионной полимеризации  $\epsilon$ -капролактама в присутствии стеклоткани.

Учитывая особенности технологического процесса и то обстоятельство, что образование полимера происходит непосредственно на стеклоткани, целесообразно было изучить температурную зависимость изменения линейных размеров стеклонаполненного полимера под влиянием термического воздействия в широком диапазоне температур в зависимости от соотношения полимерной и армирующей составляющих, а также от направления армирования.

Экспериментальное определение коэффициентов теплового расширения однонаправленных стеклопластиков и стеклотекстолитов было предметом ряда работ [3, 4].

В работах [5, 6] даны теоретические и эмпирические формулы, связывающие коэффициенты линейного расширения слоистых материалов с элементами их конструкций.

В качестве объекта исследования применялись образцы поликапроамида, армированного в процессе синтеза стеклотканью из алюмоборосиликатного бесщелочного стекла (ТС 8/3). Содержание стеклоткани варьировалось в пределах (65—73%). Из одного блока размером  $220 \times 180 \times 15$  мм выпиливались образцы размером  $51 \times 5 \times 1$  мм в долевом и поперечном направлениях.

Измерение коэффициентов линейного расширения проводилось на dilatометре УПП [7], конструкция которого предусматривает свободное температурное расширение или сжатие полимерных материалов без воздействия каких-либо механических усилий.

С целью исключения термоокислительной деструкции полимера при высоких температурах, а также конденсации и адсорбции влаги при низких температурах испытания проводили в атмосфере азота.

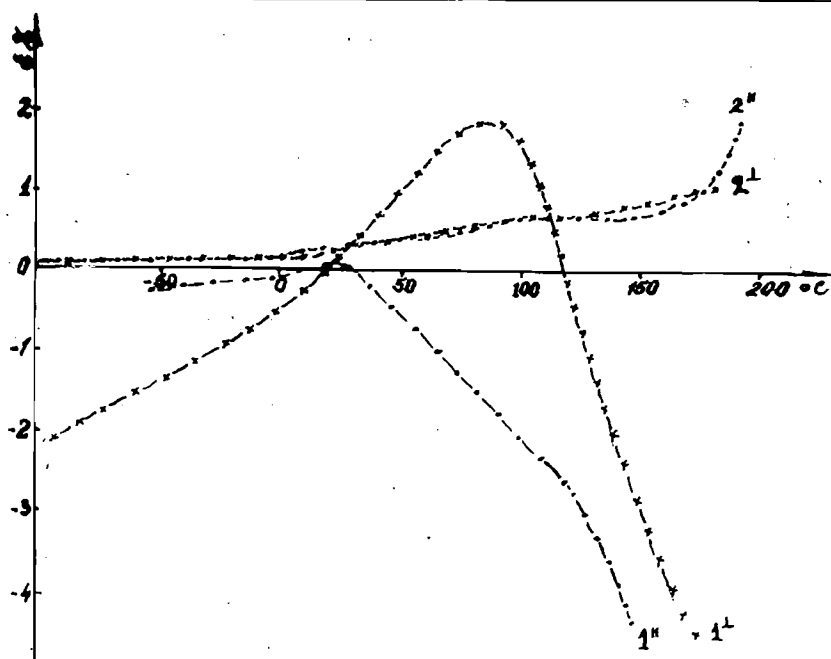


Рис. 1. Температурная зависимость линейных размеров стеклонаполненного полиакрамоида (вдоль направления армирования) для отожженного (1) и неотожженного (2) образца.

Дилатационные характеристики исследуемой системы определялись на образцах, предварительно отожженных при температуре испытаний для выявления и устранения влияния необратимых превращений в полимере под влиянием теплового воздействия.

Результаты проведенных исследований представлены на рис. 1, 2.

Анализ полученных результатов показал, что для всех исследованных образцов наблюдаются как общие закономерности, так и некоторые различия.

1. Для всех образцов, независимо от предварительной тепловой обработки, коэффициент линейного расширения для низкотемпературной области от  $-100$  до  $20-50^\circ$  превосходит коэффициент ( $\alpha$ ) при высоких температурах. Постоянство  $\alpha$  для всех неотожженных образцов наблюдается до температуры  $-15^\circ$ . Отожженные образцы имеют постоянный коэффициент до  $+50^\circ$  C. Выше указанных температур  $\alpha$  уменьшается.

Для объяснения природы понижения  $\alpha$  композиции стекловолокно-полимер в высокотемпературном интервале необходимо оценить влияние армирующего компонента.  $\alpha$  для алюмоборосиликатного стекла в исследуемом интервале составляет  $5 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ .

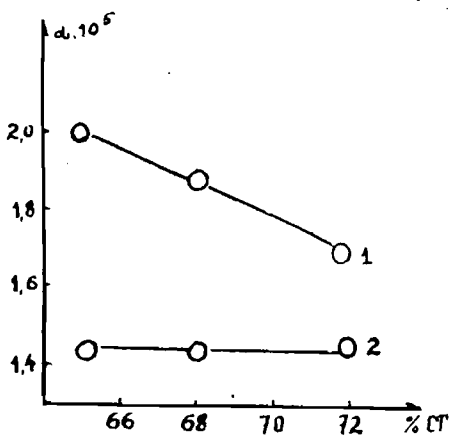


Рис. 2. Зависимость коэффициента линейного расширения стеклонаполненного полиакрамоида от содержания стеклоткани в направлении армирования (2) и перпендикулярном (1) (температурный интервал от  $-100^\circ$  до  $-15^\circ$  C).

Как было показано (5, 6), коэффициент линейного расширения ориентированных стеклопластиков в направлении армирования можно выразить следующей формулой:

$$\alpha = \frac{\psi' E' \alpha' + \psi'' E'' \alpha''}{\psi' E' + \psi'' E''}$$

где  $\alpha'$ ,  $\alpha''$  коэффициенты линейного расширения компонентов,  $E'$  и  $E''$  модули упругости,  $\psi'$ ,  $\psi''$  относительные объемные содержания компонентов.

Из формулы следует, что на температурную зависимость  $\alpha$  композиции должны оказать влияние  $\alpha''$  полимера и в особенности модуль упругости  $E''$ , поскольку выше температуры стеклования происходит его значительное уменьшение.  $E'$ ,  $\alpha'$  для стекловолокна практически не меняются.

В стеклообразном состоянии, поскольку модуль полимера большой, на  $\alpha$  композиции преимущественное влияние оказывает  $\alpha''$  полимера. После перехода в высокоэластическое состояние модуль полимера становится на несколько порядков меньше модуля стекловолокна, следовательно,  $\alpha$  композиции определяется  $\alpha$  стекловолокна.

Таким образом, температура, при которой происходит снижение  $\alpha$  в стеклопластиках, является температурой стеклования полиамид.

Для отожженной композиции без пластифицирующего действия воды температура стеклования смещается в сторону более высоких температур (до 50°). Как следовало из данных, температура стеклования стеклонаполненных полиамидов сохраняет свое значение независимо от степени наполнения и определяется только содержанием влаги в полиамиде [8].

Дилатометрические испытания позволили оценить также влияние степени наполнения на коэффициент линейного расширения композиции.

Особенностью полимеров, армированных стеклотканью является то обстоятельство, что содержание стекла в долевом и поперечном направлениях неодинаково (в долевом больше) и следовательно степень наполнения полимера в долевом и поперечном направлениях также неодинакова. Величина коэффициента линейного расширения композиции, вычисленная по формуле (1) уменьшается с увеличением объемной доли стеклонаполнителя (либо в долевом направлении, либо за счет увеличения содержания стекла в композиции, что хорошо согласуется с полученными экспериментальными данными (рис. 2).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. К. Н. Власова, М. Л. Доброхотова, А. А. Дукер. Пластические массы 1964, № 6.
2. К. Н., Власова М. Л. Доброхотова, А. А. Дукер, Л. А. Носова. Пластмассы в машиностроении. Изд. М, ДНТП, 1965 г. 3. П. З. Ли, Т. М. Луковенко. Э. И. Якубовичи др. Пластические массы 1962, 11, 36.
4. К. С. Болотина. Изв. высш. уч. зав. машиностр. 1966, 12, 2.
5. К. С. Болотина. Механика полимеров, 1968, 4.
6. И. Ф. Кайминь. Пластические массы, 1965, № 9.
7. А. П. Апинис, М. А. Задоя, М. Л. Доброхотова, И. Ф. Кайминь. Уч. зап. ЛГУ им. П. Стучки.

И. Ф. Кайминь, Н. Б. Христова, П. В. Козлов, Э. А. Нейманис

УДК 661.728.82.01;53

## ОСОБЕННОСТИ ПОСТРОЕНИЯ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ КРИВЫХ ПРИ СТАТИЧЕСКИ ДЕЙСТВУЮЩЕЙ НАГРУЗКЕ

Поступило 3 VII 1969

### Выводы

1. На примере ориентировочных пленок триацетата целлюлозы и полиэтилентерефталата показано, что для оценки деформации ориентированных полимерных изделий по термомеханическим кривым изодинамического нагрева необходимо учесть изменение линейных размеров образцов при нагревании в ненагруженном состоянии.

2. Предлагаются экспериментальные данные, полученные методом изодинамического нагрева, представлять в виде температурной зависимости относительной деформации и модуля упругости.

В настоящее время широкое применение в исследовании пленочных материалов и волокон получил термомеханический метод при статической нагрузке ( $\sigma = \text{const}$ , изодинамический нагрев) (1, 2, 3, 4, 5). Однако форма термомеханических кривых изодинамического нагрева деформации растяжения (рис. 1) (6) иногда имеет сильное расхождение с классической формой термомеханических кривых, полученных методом сжатия (пенетрации при статических и периодически действующих нагрузках (рис. 2) (4, 7). Это часто затрудняет правильную интерпретацию полученных экспериментальных данных и не дает возможности по кривым изодинамического нагрева оценить деформативность материала и температуру переходов.

При проведении эксперимента методом изодинамического нагрева определяется изменение линейных размеров образца ( $\Delta l$ ) в зависимости от температуры при статически действующей нагрузке. Изменения  $\Delta l$  являются следствием двух процессов — процесса деформации образца под влиянием механического воздействия и процесса изменения размеров образца при тепловом воздействии. Следовательно:  $\Delta l = \Delta l_m + \Delta l_t$ ,

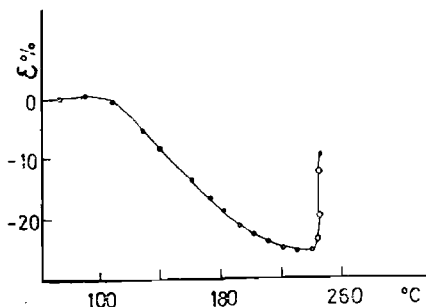


Рис. 1. Термомеханическая кривая изодинамического нагрева пленок ПЭТФ (6).

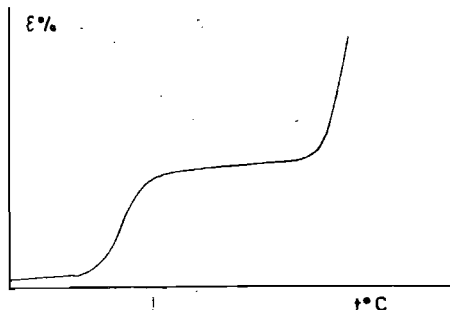


Рис. 2. Термомеханическая кривая (7).

где  $\Delta l_m$  — деформация образца вследствие механического воздействия, а  $\Delta l_t$  — вследствие теплового воздействия.

Рассмотрим факторы, влияющие на величину  $\Delta l_t$ . Изменение линейных размеров полимерных материалов происходит вследствие теплового расширения и от ряда других физико-химических процессов.

Величина коэффициента линейного теплового расширения в зависимости от степени ориентации изделий, а также от направления по отношению к оси ориентации меняется в широких диапазонах (8). Тепловое расширение ориентированного полимерного материала вдоль оси ориентации макромолекул и линейный коэффициент теплового расширения ( $\alpha''$ ) близок к нулю. При высоких степенях вытяжки  $\alpha''$  — коэффициент теплового расширения у многих полимеров является отрицательным, особенно в высокоэластическом состоянии. Не учитывая этого при оценке деформации по кривым изодинамического нагрева получаем уменьшенное их значение и, наоборот, перпендикулярно к оси ориентации из-за большого коэффициента теплового расширения ( $\alpha'$ ) величина общего изменения линейных размеров увеличивается.

Более существенное влияние на характер кривой изодинамического нагрева оказывает изменение линейных размеров полимерных образцов, не подвергавшихся термической обработке. В этом случае терморелаксационные процессы, имеющие необратимый характер, могут привести или к усадке, или к удлинению материала. Иногда абсолютная величина  $\Delta l_t$  в несколько раз превосходит деформацию ( $\Delta l_m$ ), вызванную нагрузкой. Разумеется, что в этом случае оценка деформативности полимера по кривым изодинамического нагрева является бессмысленной.

При нагревании изменение линейных размеров полимера может произойти и вследствие удаления низкомолекулярных компонентов. В качестве низкомолекулярных компонентов в пленке могут быть пластификаторы, следы растворителя, низкомолекулярные продукты деструкции полимера, адсорбированная вода. Последняя практически имеется во всех гидрофильных пленках (полиамиды, желатина, ДНК, целлюлоза и др.) (9, 10).

Температурный ход линейных размеров за счет изменения содержания влаги осложняется в интервале температур от  $0^\circ$  до  $100^\circ\text{C}$ . При нагревании происходит удаление низкомолекулярных веществ, что приводит к сокращению пленки.

Принимая, что изменение линейных размеров образцов вследствие теплового расширения, терморелаксации и потери влаги в ненагруженном и нагруженном состояниях при небольших деформациях одинаковы и что механическое воздействие не оказывает существенного влияния на эти процессы, деформацию  $\Delta l_m$  можно определить на основе попооставления данных по изодинамическому нагреву и температурной зависимости изменения линейных размеров в ненагруженном состоянии.  $\Delta l_m = \Delta l_u - \Delta l_t$ , где  $\Delta l_u$  и  $\Delta l_t$  определены при одних и тех же температурах. Для точного вычисления  $\Delta l_m$  образцы должны быть изготовлены в одинаковых условиях и эксперимент осуществлен в одних и тех же режимах. В связи с анизотропией полимерных изделий важно учесть направление, в котором осуществляются измерения в исследуемых образцах.

В данной работе на примере пленок триацетата целлюлозы (ТАЦ) и полиэтилентерефталата (ПЭТФ) приведен способ обработки термомеханических кривых для преобразования их в величины, характеризующие деформативность материала. ТАЦ пленки были получены из раствора формованием на стекле, растянуты в парах хлористого метилена на  $65\%$  и отожжены в свободном состоянии при температуре  $180^\circ$  в течение 10 минут.

Формование пленок ПЭТФ проводили на экструдере в производственных условиях. Образцы из этой пленки были вырезаны по направлению оси ориентации. Кривые изодинамического нагрева и температурной зависимости линейных размеров получены на приборе УПП

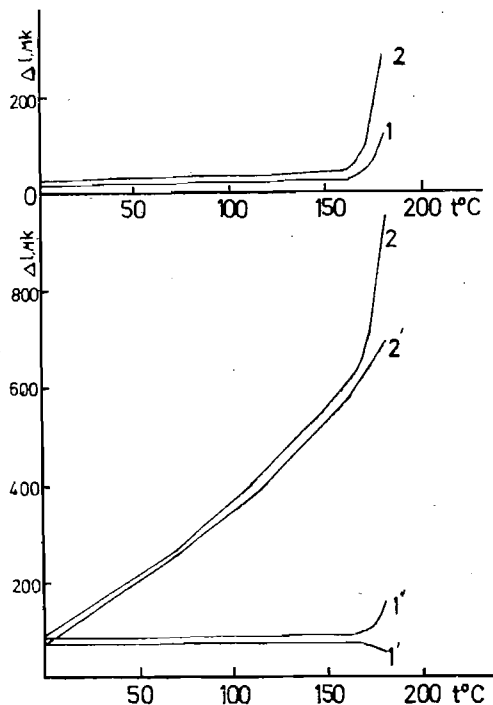


Рис. 3. Кривые температурной зависимости пленок ТАЦ 1,2-термомеханические  $\Delta l_m = f(T)$  вдоль и поперек оси ориентации соответственно 1', 2'-дилатометрии  $\Delta l_t = f(T)$  1,2-изодинамического нагрева  $\Delta l_u = f(T)$

при скорости нагрева 2 град/мин. в атмосфере азота (II). Длина исследуемых образцов составила 50 мм, а нагружение для ТАЦ пленки 25 кг/см<sup>2</sup>, для двух параллельных опытов.

Рассмотрим влияние теплового расширения на форму ТМ кривой пленки ТАЦ. На рис. 3 приведены термомеханические кривые (1'' и 2'') и dilatометрические кривые (1' и 2') для пленок ТАЦ вдоль и поперек оси ориентации. Из сопоставления этих кривых видно, что до температуры 160° характер термомеханических и dilatометрических кривых совпадает, что дает основание отнести изменение линейных размеров при изодинамическом нагреве (в частности, кривой 2) в основном за счет теплового расширения полимера, а не за счет деформации его под механическим воздействием. Воздействие нагрузки начинает сказываться лишь при температуре 160°, а при более высоких температурах имеет уже преобладающее значение. На основе этих кривых определяем и строим ТМ кривые  $(\Delta l_M) = f(T)$  (рис. 3, кривые 1,2). Величина линейного коэффициента теплового расширения ( $\alpha'$ ) вдоль оси ориентации (рис. 3, кривая 1) до  $T=140^\circ\text{C}$  равна 0, а при высоких температурах  $\alpha' < 0$ .

Как следует из графиков, не учитывая сокращения образца, мы получили бы уменьшенное значение деформации  $\Delta l_M$ .

В направлении, перпендикулярном ориентации, заметную долю от общего изменения линейных размеров составляет тепловое расширение, поскольку  $\alpha'$  имеет большое значение ( $\alpha' = 15 \cdot 10^{-5}$ ). Без учета теплового расширения в этом случае деформативность была бы переоценена в 2 раза.

Большое влияние на характер термомеханической кривой изодинамического нагрева оказывает тепловая усадка. Проиллюстрируем на примере аморфной ориентированной пленки ПЭТФ при исследовании вдоль оси ориентации (рис. 4, кривая 2). Из представленной кривой видно, что, несмотря на приложенную нагрузку, создающую напряжение (33 кг/см<sup>2</sup>), материал в интервале от 67° до 105° С сокращается. При дальнейшем повышении температуры происходит его удлинение. В этом случае изменение линейных размеров пленки связано с ее усадкой при нагревании. Как видно из терморелаксационной кривой (рис. 4, кривая 1), характеризующей изменение линейных размеров пленки в ненагруженном состоянии, для пленки ПЭТФ нагревание до 200° дает сильную усадку, а при 210° начинается процесс самопроизвольного дополнительного удлинения. Для оценки деформативности в широком интервале температур по кривой изодинамического нагрева и терморелаксации была определена деформация  $\Delta l_M$  и построена кривая  $\Delta l_M = f(T)$ . По этой кривой можно определить два температурных перехода — при температурах 67° и 180°, первая из которых является температурой стеклования, а вторая относится, по-видимому, к фазовым переходам, связанным с перекристаллизацией (12). Однако для относительно-количественной оценки изменения деформации в зависимости от температуры, деформации следует изобразить кривой  $\epsilon_M = f(T)$  (рис. 5)

$$(\epsilon_M = \frac{\Delta l_M}{l_0 + \Delta l_T} \cdot 100\%), \text{ где } \Delta l_M \text{ и } \Delta l_T$$

являются по кривым изодинамического нагрева и терморелаксации при одной и той же температуре. Для оценки деформации, разумеется, надо указать и величину напряжения. Кроме того можно определить секущий модуль упругости  $(E_M = \frac{\sigma_{const}}{\epsilon_M})$  по-

скольку напряжение известно. Более количественное графическое описание температурной зависимости деформации дает температурная зависимость модуля  $E_M = f(T)$ , изображенная в полулгарифмических координатах (рис. 6).

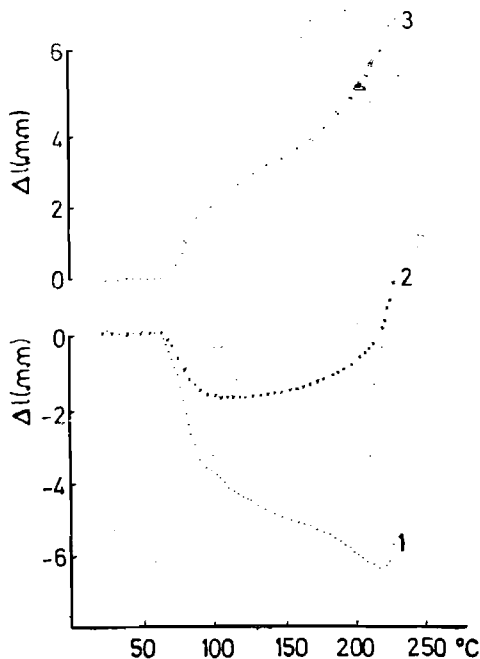


Рис. 4. Кривые температурной зависимости пленки ПЭТФ: 1 — терморелаксационная  $\Delta l_T = f(T)$ ; 2 — изодинамического нагрева  $\Delta l_M = f(T)$ ; 3 — термомеханическая  $\Delta l_M = f(T)$ .



Указанная обработка экспериментальных данных, полученных методом изодинамического нагрева, позволила бы более однозначно охарактеризовать свойства пленочных материалов и волокон и получить данные, позволяющие их сравнить с данными, полученными другими авторами. Необходимо иметь в виду, что описания термомеханических свойств с помощью модуля упругости имеет полуквантитативный характер — это связано с вязко-упругими свойствами полимеров,  $E$  зависит как от напряжения, так и от времени действия его, и в данном экспериментальном варианте определяется скоростью нагрева и величиной статически действующей нагрузки. Кроме того, по отношению к кривой  $E=f(T)$  для ПЭТФ (на рис. 6) следует отметить, что определение модуля в данном случае проводилось для неотожженного материала, который в процессе нагревания претерпевает необратимые структурные превращения. Следовательно, приведенный модуль упругости характеризует изменение деформативности материала в процессе отжига.

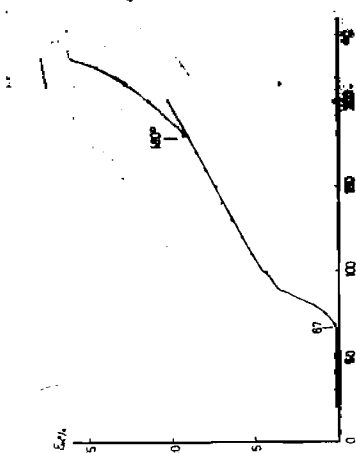


Рис. 5. Термомеханическая кривая  $E=f(T)$  пленки ПЭТФ.

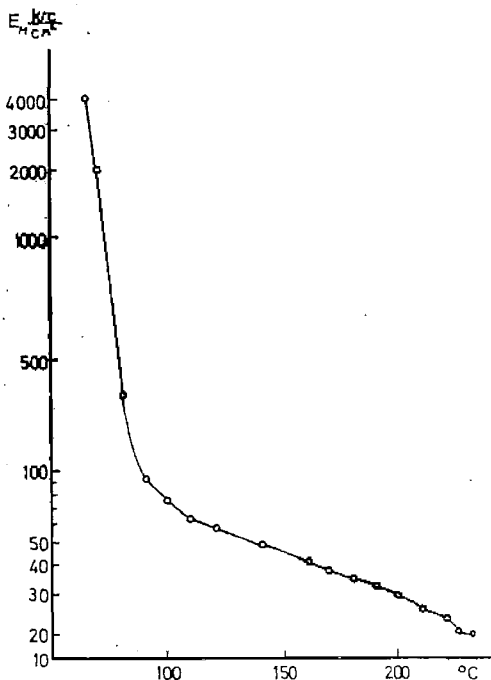


Рис. 6. Термомеханическая кривая  $E=f(T)$  пленки ПЭТФ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. M. Moeller, E. Schweizer. Ind. Eng. Chem. 41, 648, 1949.
2. Э. И. Берг, Н. Н. Мельтева, Д. И. Снитковский. Докл. Академии наук СССР 85, 1061, 1952.
3. А. И. Неймарк, Б. А. Фоменко. Высокомолекулярные соединения. 8, 3082, 1966.
4. Б. Я. Тейтельбаум. Высокомолекулярные соединения. 4, 655, 1962.
5. Б. А. Фсменко, В. П. Володин, А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский. Высокомолекулярные соединения. 5, 1293, 1963.
6. П. И. Кутянин, Р. С. Уруджаев. Пластические массы. 5, 44, 1965.
7. В. А. Каргин, Г. Л. Словимский. «Краткие очерки по физико-химии полимеров» 1967 г.
8. П. В. Козлов, И. Ф. Кайминь, В. А. Каргин. Доклады АН СССР 167, 6, 1221, 1966.
9. И. Ф. Кайминь, Н. Б. Маньова, М. А. Задоя, П. В. Козлов. Доклад на конференции по ориентированным пленкам в Ератислаге 1967 г.
10. Р. И. Фельдман. Коллоидный журнал 21, 4, 239, 1959.
11. И. Ф. Кайминь. Пластические массы № 9, стр. 62, 1967.
12. П. В. Козлов, И. Ф. Кайминь, З. З. Галейс. Доклады АН СССР 175, 392, 1967.

#### DIE EIGENARTIGKEITEN DER ABBILDUNGEN DER THERMOMECHANISCHEN KURVEN BEI DER EINWIRKUNG DER STATISCHEN BELASTUNG

I. F. Kaiminsch, N. B. Christowa, P. W. Koslow, E. A. Neimann

#### ZUSAMMENFASSUNG

1. An dem Beispiel orientierter Triazetatzellulosefilme und Polyäthylentereftalat wird gezeigt, dass zur Bewertung der Deformation von orientierten Polymererzeugnissen an thermomechanischen Kurven der isodynamischen

schen Erwärmung es unbedingt nötig ist die Veränderungen der linearen Grösse der Muster bei der Erwärmung in unbelastetem Zustand zu berücksichtigen.

2. Es wird vorgeschlagen, die experimentellen Daten, die entsprechend der isodynamischen Erwärmungsmethode erhalten sind, als Temperaturabhängigkeiten der relativen Deformation und des Spannkraftmoduls darzustellen.

А. П. Апинис, М. А. Задоя, М. Л. Доброхотова, И. Ф. Кайминь

### ВЛИЯНИЕ ОРИЕНТАЦИИ И ОТЖИГА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИКАПРОАМИДНОЙ ПЛЕНКИ

Поступило 12 VII 1969

Методом линейной дилатометрии, термомеханики и рентгеноструктурного анализа исследованы неориентированные и одноосноориентированные пленки. Выявлена анизотропия структуры теплового расширения и механических характеристик одноосноориентированных пленок. Обнаружена некоторая анизотропия этих свойств у неориентированной пленки, что объясняется фильерной вытяжкой.

У отожженных поликапроамидных пленок, не содержащих воды, температура стеклования равняется  $+40^{\circ}\text{C}$ , у воздушно-сухих пленок, содержащих около 6% воды, температура стеклования равняется  $-15$ — $-20^{\circ}\text{C}$ . Ориентация не оказывает влияния на температуру стеклования.

В результате новейших структурных исследований полимеров Каргиным и его школой появилась возможность создания направленной структурной модификации полимеров с целью придания им заданного комплекса физико-механических и физико-химических свойств.

В настоящей работе было изучено влияние структурной модификации на свойства полимеров на примере пленок из поликапроамида.

Структурная модификация осуществлялась путем одноосной вытяжки и отжига пленок. Степень вытяжки образцов составляла 400%.

Физические и механические свойства пленок исследовались во взаимно-перпендикулярных направлениях методами линейной дилатометрии и термомеханики при периодическом воздействии нагрузки на приборе УПП [1]. Исследовались образцы длиной 25 и 50 мм шириной 5 мм.

Для предотвращения окислительной деструкции полимера при высокой температуре, а также конденсации и адсорбции влаги при низких температурах испытания проводили в атмосфере азота при нормальном давлении. Скорость подъема температуры и охлаждения составляла  $2^{\circ}\text{C}$  в мин.

Механические характеристики были получены на разрывной машине Шопнер. Рентгенографические исследования, проведенные на УРС-60, показали, что структура невытянутых пленок является изотропной.

Для одноосноориентированных пленок выявляется преимущественная ориентация структурных элементов поликапроамида в направлении вытяжки. Угол разориентации кристаллов составляет приблизительно  $30^{\circ}$ .

Преимущественная ориентация структурных элементов в направлении вытяжки приводит к упрочнению пленки в этом направлении и возникновению анизотропии механических показателей (табл. 1).

Таблица 1

Тип пленки	Прочн. при растяж. кгс/см <sup>2</sup>	Разрывное удлинение, %
Невытянутая: вдоль оси формован (  ) перпендикулярно оси (⊥)	300—400	450—500
	300—400	450—500
Одноосноориентированная: вдоль оси (  ) перпендикулярно оси ориентации (⊥)	1000—1400	100—200
	280—400	350—400

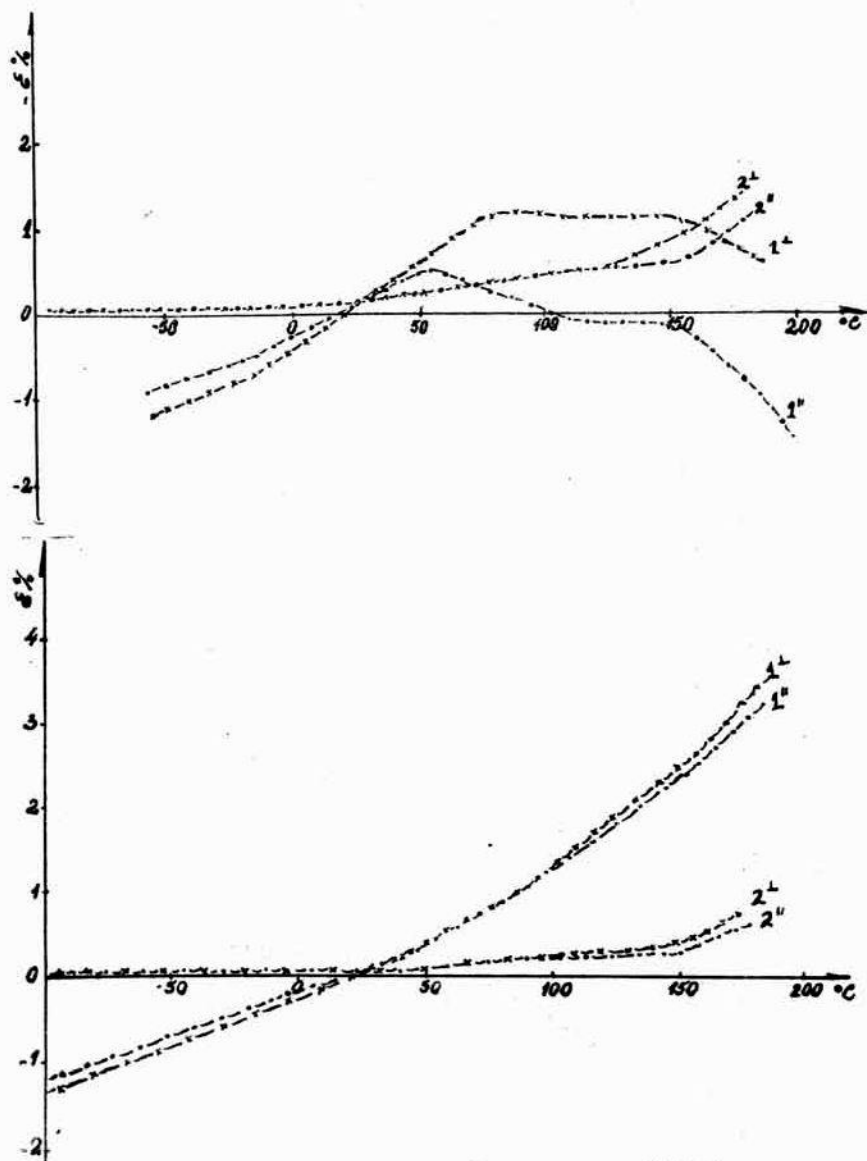


Рис. 1. Температурная зависимость линейных размеров ( $1^{\parallel}$ ,  $1^{\perp}$  и относительной деформации ( $2^{\parallel}$ ,  $2^{\perp}$ ) невытянутой полипропаимидной пленки в исходном состоянии (а) и после отжига при  $180^{\circ}$  без доступа воздуха (б) во взаимно перпендикулярных направлениях ( $^{\parallel}$ ,  $^{\perp}$ ).

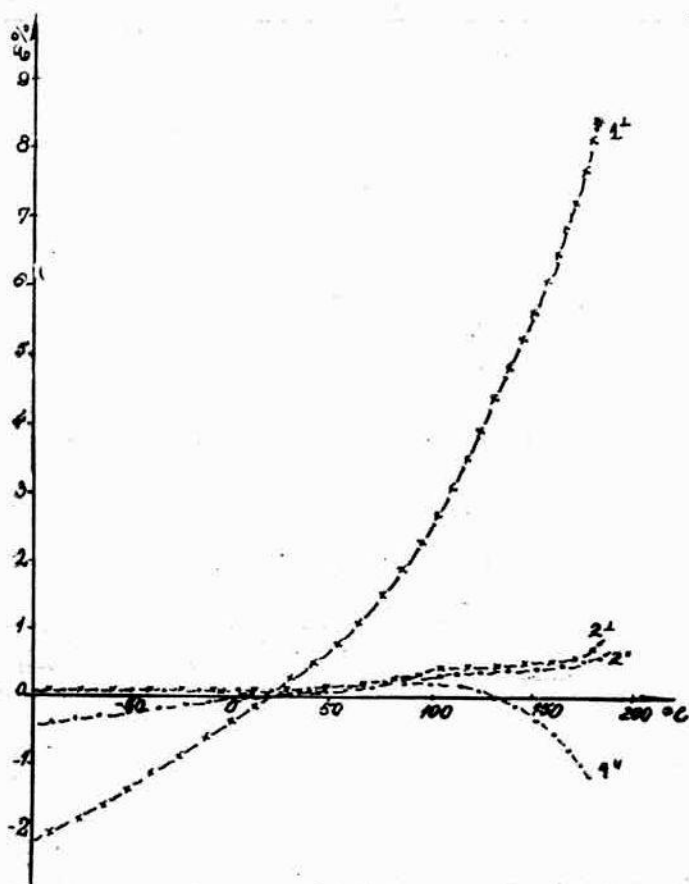
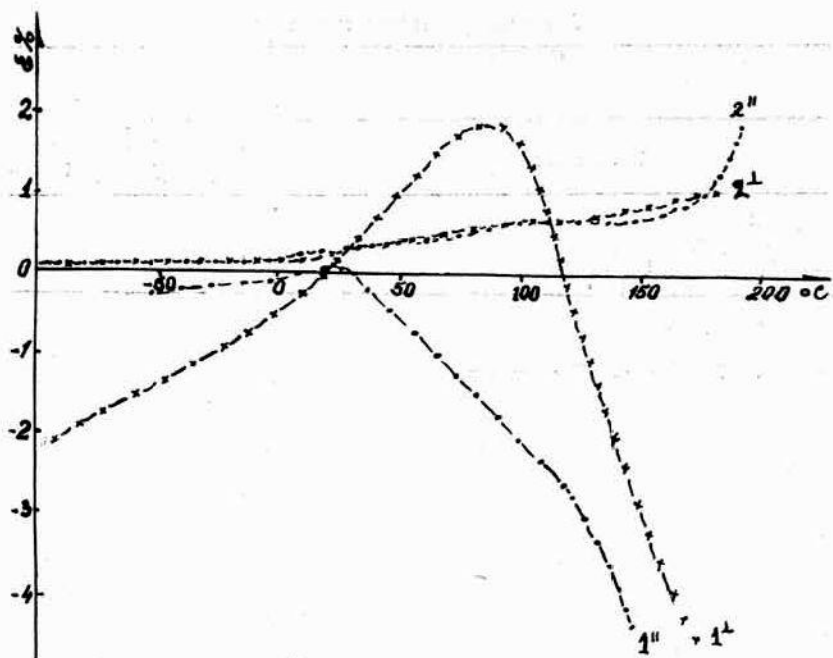


Рис. 2. Температурная зависимость линейных размеров ( $1^I$ ,  $1^{II}$ ) и относительной деформации ( $2^I$ ,  $2^{II}$ ) одноосноориентированной полиакриламидной пленки в исходном состоянии (а), после отжига при  $180^\circ$  без доступа воздуха (б) во взаимно перпендикулярных направлениях ( $1^I$ ,  $1^{II}$ ).

Температуры переходов и коэффициенты линейного теплового расширения полиамидных пленок

Вид пленки	Направ. образц.	Вид исследован.	№ кри-вой	Температуры переходов °С	$\alpha \cdot 10^{-5}$ град $^{-1}$		Усад-ка %		
Неориентированная	Неотожженная		ТР	1 <sup>II</sup>	-15; 55, 110, (150)	$\alpha_{(-100^{\circ} \sim -15^{\circ})} = 11;$	$\alpha_{(-15^{\circ} \sim 55^{\circ})} = 15$	3,6	
		⊥	ТР	1 <sup>I</sup>	-15; 75, 110 (150)	$\alpha_{(-60^{\circ} \sim -15^{\circ})} = 12;$	$\alpha_{(-15^{\circ} \sim 75^{\circ})} = 20$	2,6	
			ТМ	2 <sup>II</sup>	-15; 55 (150)		$\sigma = 0,96$ кг/мм <sup>2</sup>	—	
		⊥	ТМ	2 <sup>I</sup>	-15; 75 (150)		$\sigma = 0,89$ кг/мм <sup>2</sup>	—	
	Отожженная		ЛД	1 <sup>II</sup>	40, 90, 150	$\alpha_{(-100^{\circ} \sim 40^{\circ})} = 11;$	$\alpha_{(40^{\circ} \sim 90^{\circ})} = 17$	—	
		⊥	ЛД	1 <sup>I</sup>	40, 100, 150	$\alpha_{(90^{\circ} \sim 150^{\circ})} = 23;$	$\alpha_{(150^{\circ} \sim 180^{\circ})} = 27$	—	
			ТМ	2 <sup>II</sup>	40, 90, 150	$\alpha_{(-100^{\circ} \sim 40^{\circ})} = 12;$	$\alpha_{(40^{\circ} \sim 100^{\circ})} = 20$	—	
		⊥	ТМ	2 <sup>I</sup>	40, 100, 155	$\alpha_{(100^{\circ} \sim 155^{\circ})} = 25;$	$\alpha_{(155^{\circ} \sim 180^{\circ})} = 33$	—	
					$\sigma = 0,01$ кг/мм <sup>2</sup>		—		
					$\sigma = 0,09$ кг/мм		—		
Одноосноориентированная	Неотожженная		ТР	1 <sup>II</sup>	-15; 20,	$\alpha_{(-60^{\circ} \sim -15^{\circ})} = 3;$	$\alpha_{(-15^{\circ} \sim 20^{\circ})} = 5;$	5	
		⊥	ТР	1 <sup>I</sup>	-15; 10; 70	$\alpha_{(-100^{\circ} \sim -15^{\circ})} = 17;$	$\alpha_{(-15^{\circ} \sim 10^{\circ})} = 20;$	12	
			ТМ	2 <sup>II</sup>	-15; 20; 65, 100; 145	$\alpha_{(10^{\circ} \sim 70^{\circ})} = 31$		—	
		⊥	ТМ	2 <sup>I</sup>	-15; 70		$\sigma = 0,18$ кг/мм <sup>2</sup>	—	
	Отожженная		ЛД	1 <sup>II</sup>	55, 80	$\alpha_{(-100^{\circ} \sim 55^{\circ})} = 3,5;$	$\alpha_{55^{\circ} \sim 80^{\circ}} = 6;$	$\alpha_{(80^{\circ} \sim 180^{\circ})} = 16$	—
		⊥	ЛД	1 <sup>I</sup>	40; 60; 105; 165	$\alpha_{(-100^{\circ} \sim -50^{\circ})} = 18;$	$\alpha_{(-50^{\circ} \sim 40^{\circ})} = 23;$	$\alpha_{(40^{\circ} \sim 60^{\circ})} = 30$	—
			ТМ	2 <sup>II</sup>	55; 90	$\alpha_{(60^{\circ} \sim 105^{\circ})} = 43;$	$\alpha_{(105^{\circ} \sim 165^{\circ})} = 73;$	$\alpha_{(165^{\circ} \sim 180^{\circ})} = 126$	—
		⊥	ТМ	2 <sup>I</sup>	38; 60; 104; 165		$\sigma = 0,18$ кг/мм <sup>2</sup>		—
					$\sigma = 0,18$ кг/мм <sup>2</sup>		—		

Влияние вытяжки пленки на структуру еще яснее выявляется при рассмотрении дилатометрических и термомеханических кривых.

У образцов невытянутых пленок (рис. 1а) кривые температурных зависимостей линейных размеров до температуры  $-15 \sim -20^\circ$  характеризуются прямолинейной зависимостью и постоянством коэффициента линейного теплового расширения. При температуре  $-15 \sim -20^\circ\text{C}$  происходит увеличение коэффициента (табл. 2) для обоих направлений испытания пленки. Однако значение коэффициента  $\alpha$  для направления формирования пленки меньше, чем для перпендикулярного. Уже здесь сказывается влияние вытяжки (фильерная вытяжка) на ход кривых линейного теплового расширения.

При температурах выше комнатной происходит усадки пленки, вызванная терморелаксационными процессами и десорбцией влаги [2]. При этом в направлении формирования усадка проявляется при более низких температурах и имеет несколько меньшее значение, чем в перпендикулярном направлении. Характер изменения линейных размеров нерастянутой пленки не является монотонным и меняется при температурах  $55^\circ, 75^\circ, 110^\circ, 150^\circ$ .

При рассмотрении термомеханических кривых нерастянутых пленок видно, что увеличение деформации начинается при  $-15^\circ$  и характер ее изменяется в тех же температурных областях. (Рис. 1—а,  $2^{\parallel}$ ,  $2^{\perp}$ ).

Дилатометрические кривые одноосноориентированной пленки (рис. 2а:  $1, 1^{\parallel}, 1^{\perp}$ ) показывают существенное различие в тепловом расширении образцов вдоль оси ориентации и перпендикулярно ему. Тепловое расширение вдоль оси ориентации значительно меньше, чем перпендикулярное. Первый температурный переход проявляется также при  $-15^\circ$ . Еще больше, чем для нерастянутых пленок, здесь видно различие в величине усадки и температуре начала релаксации образцов. Большая степень ориентации структурных элементов приводит к тому, что вдоль направления вытяжки усадка начинается при  $+20^\circ$ , а в перпендикулярном направлении при  $70-80^\circ$ . Величина усадки в направлении вытяжки также значительно меньше, чем в перпендикулярном направлении.

Такое anomальное поведение усадки пленок в процессе нагревания можно объяснить, по-видимому, следующим образом:

При одноосной вытяжке пленок одновременно с ориентацией структурных элементов происходит образование пустот и дефектов между ними. Так как при нагревании до  $180^\circ$  ориентированная система остается достаточно стабильной, усадка в направлении ориентации невелика. Поэтому усадка образца происходит, главным образом, за счет уменьшения пустот между ориентированными структурными элементами.

Термомеханические кривые временного нагружения (рис. 2а:  $2^{\parallel}, 2^{\perp}$ ) показывают, что увеличение деформации одноосноориентированной пленки начинается также при  $-15 \sim -20^\circ$ . Изменение ее характера происходит при температурах  $100^\circ$  и  $150^\circ$ .

Полиамидные пленки, отожженные при  $180^\circ$  и охлажденные без доступа влаги воздуха, имеют иной ход линейного теплового расширения и деформации.

Дилатометрические кривые нерастянутых пленок (рис. 1—б) показывают почти одинаковый коэффициент теплового расширения и линейную температурную зависимость до  $+40^\circ$ . Выше этой температуры происходит увеличение  $\alpha$ , который меняется при температурах  $90^\circ, 100^\circ, 150^\circ$ . Как видно из термомеханических кривых изменение характера деформируемости пленки проявляется при тех же температурах.

Температурная зависимость линейных размеров ориентированных пленок целиком определяется направлением испытания образцов. (Рис. 2). Вдоль оси ориентации коэффициент линейного теплового расширения постоянен от  $-100^\circ$  до  $+40-55^\circ$  и по значению меньше, чем для невытянутой пленки. (Табл. 2). При температурах  $+40^\circ$  и  $+80^\circ$  происходит небольшое изменение  $\alpha$ , а выше  $+80^\circ$  коэффициент линейного расширения приобретает отрицательное значение, что объясняется механизмом теплового расширения ориентированных полимеров [3].

В направлении, перпендикулярном оси ориентации, наблюдается сильное увеличение  $\alpha$ , особенно в области повышенных температур.

Сопоставляя данные, полученные методами дилатометрии, термомеханики, рентгеновского анализа, механическими испытаниями, можно сказать, что вытяжка приводит к возникновению анизотропии механических и тепловых свойств полимера.

Однако независимо от того, ориентирована пленка или нет, для всех неотожженных образцов первый температурный переход, определяемый по дилатометрическим кривым, лежит в области  $-15 \sim -20^\circ$ . Эта температура является температурой стеклования, поскольку на термомеханических кривых в этой области наблюдается увеличение деформируемости материала.

У всех отоженных образцов температура стеклования находится в области  $+40 \sim 50^\circ$ . Такое различие в температурах стеклования на  $55^\circ$  неотожженных и отоженных образцов объясняется пластифицирующим действием воды.

Если образцы, отоженные при  $180^\circ$ , выдержать в условиях доступа влаги, то температура стеклования понижается до температуры, характерной для неотожженных образцов ( $-15^\circ$ ).

Температурные переходы выше температуры стеклования, выявляемые на дилатометрических и термомеханических кривых ( $80-90^\circ$ ,  $110^\circ$ ,  $150^\circ$ ), могут быть объяснены следующим образом.

Температурный переход в области  $80-90^\circ$ , вероятно, связан с разоживанием связи между ориентированными структурами, что способствует их сближению и уплотнению в направлении перпендикулярном ориентации. Согласно работам [4, 5] в температурных областях  $110-120^\circ$  и  $150^\circ$ , особенно характерных для неотожженных пленок, происходит переход полимера из неустойчивых кристаллических модификаций в более устойчивые.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. Ф. Кайминь. Пластические массы, № 9, стр. 62 1966.
2. И. Ф. Кайминь, М. А. Задоя, Н. Б. Христова, З. З. Галейс, П. В. Козлов. Материалы Братиславской конференции, 1967.
3. П. В. Козлов, И. Ф. Кайминь, В. В. Каргин, ДАН, т. 162, 1692 (1966).
4. J. Polym Sci V. I, II, P. 603-608 (1963).
5. Boukal Ivo. Material Sb. I VUMT, 1961, с 2, Praha 7-17 (1962).



И. Ф. Каймин, А. П. Апинис

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЛАСТИФИЦИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ВОДЫ В ПОЛИКАПРОАМИДЕ

Поступило 12 VII 1969

На основе исследования дилатометрических и термомеханических характеристик поликапроамида с различной степенью влажности выявлено пластифицирующее действие воды. Увеличение содержания воды приводит к снижению температуры стеклования от  $+40^{\circ}$  до  $-30^{\circ}\text{C}$  и снижению модуля упругости. При повышении температуры происходит десорбция влаги, что сопровождается усадкой изделий. Величина усадки пропорциональна содержанию воды в поликапроамиде.

Гидрофильные полимеры в воздушно-сухом состоянии содержат воду, которая, как низкомолекулярное вещество, должна оказывать пластифицирующее действие на полимерные материалы.

В настоящей работе изучалось пластифицирующее действие воды в поликапроамиде (ПА-6) путем исследования температуры стеклования и модуля упругости образцов с различным содержанием воды.

Исследованные образцы имели вид полосок размером  $51 \times 3 \times 0,5$ . Для снятия терморелаксационных процессов и для удаления влаги исходные образцы ПА-6 отжигались при температуре  $180^{\circ}$  в течение часа в атмосфере азота. Образцы с различной концентрацией адсорбированной воды были получены при выдерживании их над растворами серной кислоты в течение недели. Были получены образцы с содержанием воды 0,7; 3,8; 6,3 и 8,7%.

Дилатометрические и термомеханические исследования проводили на приборе УПП [1] в атмосфере азота со скоростью нагрева  $2^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ . Время действия нагрузки при термомеханических исследованиях методом периодического приложения постоянной нагрузки ( $\sigma = 20 \text{ кгс}/\text{см}^2$ ) составляла 15 секунд. Секущий модуль упругости ( $E$ ) определялся по формуле  $E = \frac{\sigma_{\text{сconst}}}{\epsilon}$ , где  $\sigma$  и  $\epsilon$  напряжение и относительное удлинение.

Определяемая из данных по температурной зависимости линейных размеров исходных и пластифицированных пленок (рис. 1) температура стеклования ( $T_c$ ) для чистого поликапролактама составляет  $40^{\circ}\text{C}$ . Присутствие воды приводит к снижению  $T_c$ . На такое же влияние воды указывают и термомеханические исследования (рис. 2).

Как известно, переход в высокоэластическое состояние характеризуется скачкообразным снижением модуля упругости.

Как следует из рис. 2, понижение модуля с увеличением содержания воды происходит при более низких температурах. При анализе зависимости температуры стеклования от содержания воды (рис. 3) следует отметить, что именно наибольшее количество воды в поликапроамиде

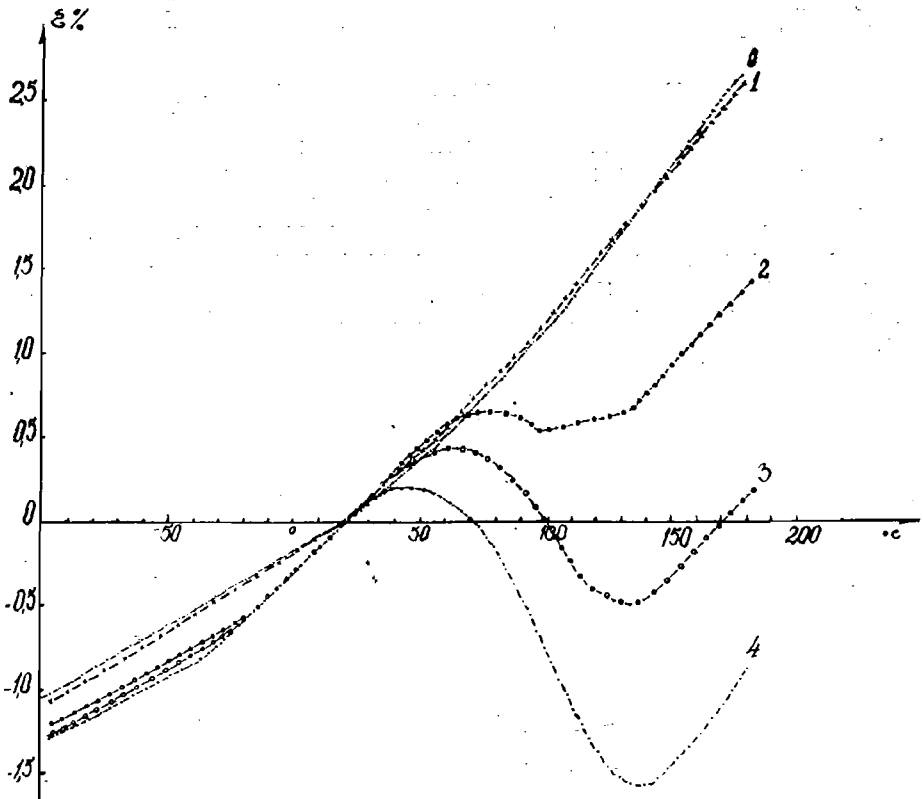


Рис. 1. Температурная зависимость изменения линейных размеров поликапроамида с различным содержанием воды: 1 — 0, 2 — 0,7, 3 — 3,8, 4 — 6,3, 5 — 8,7% воды.

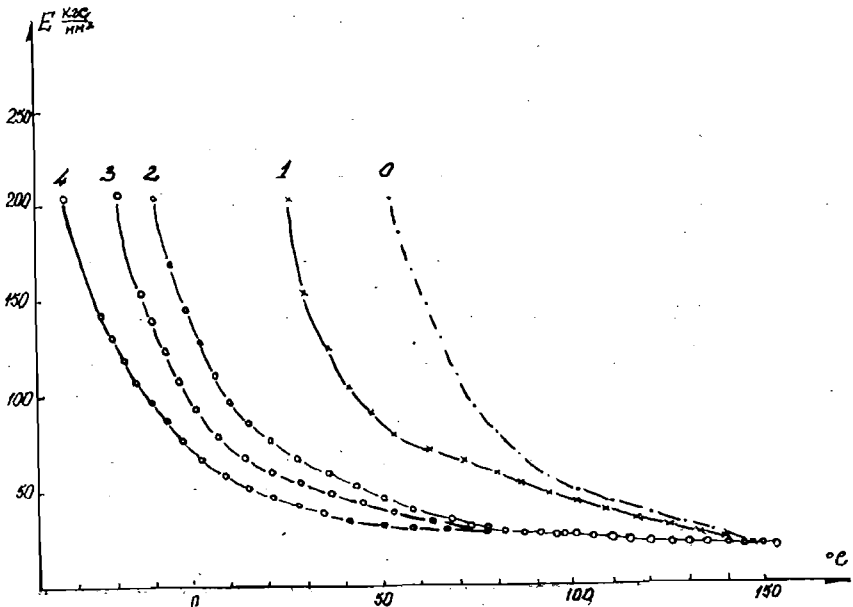


Рис. 2. Температурная зависимость изменения модуля упругости для поликапроамида с различным содержанием воды: 1 — 0, 2 — 0,7, 3 — 3,8, 4 — 6,3, 5 — 8,7% воды.

сильно снижает  $T_c$ . При увеличении содержания воды температура стремится к постоянной величине. Это указывает на то, что процесс протекает по механизму структурной пластификации [2].

С другой стороны, следует обратить внимание на тот факт, что пластифицирующее действие воды проявляется и ниже, что говорит о сильном взаимодействии воды с полярными группами полимера.

Как следует из кривых  $E=f(T)$  (рис. 2), с увеличением содержания воды модуль упругости уменьшается. Модули упругости в зависимости от количества воды при температуре  $30^\circ\text{C}$  представлены на рис. 3. При оценке пластифицирующего действия полимера по снижению модуля упругости видно, что зависимость  $E=f(\% \text{H}_2\text{O})$  имеет такой же характер, как температура стеклования в зависимости от концентрации воды (рис. 3).

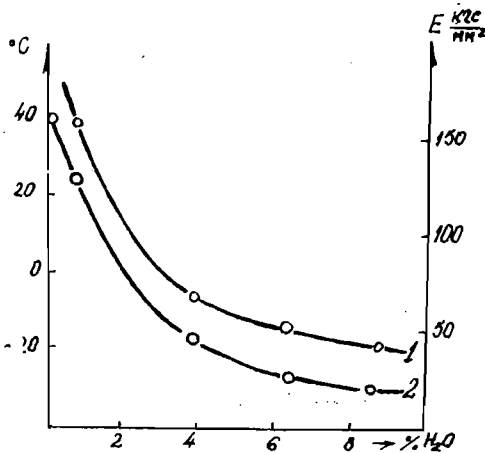


Рис. 3. Изменение модуля упругости при температуре  $30^\circ\text{C}$  (1) и температуре стеклования поликапроамида (2) в зависимости от содержания воды.

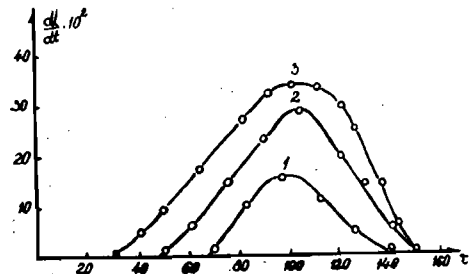


Рис. 4. Кинетика десорбции воды из поликапроамида для образцов с различным содержанием воды: 1 — 3,8, 2 — 6,3, 3 — 8,7% воды.

Из рассмотрения температурной зависимости линейных размеров чистых и пластифицированных водой полиамидных образцов выше комнатной температуры видно, что при нагревании пластифицированные образцы по сравнению с исходными имеют усадку. Впервые на усадку поликапроамидных пленок при нагревании и удлинение при охлаждении вследствие десорбции и адсорбции влаги было обращено внимание Фельдман [3].

Как следует из приведенных кривых (рис. 1), усадка образцов по мере увеличения содержания воды увеличивается.

На основе сопоставления данных по температурной зависимости линейных размеров чистого полимера и образцов, пластифицированных водой, была определена температурная зависимость усадки, характеризующая процесс десорбции воды ( $\Delta l_{\text{H}_2\text{O}}=f(T)$ ). Методическое определение усадки тождественно определению механической деформации при изодинамическом нагреве [4].

На основе этих данных была вычислена интенсивность десорбции, оцененной по усадке  $\frac{dl_{\text{H}_2\text{O}}}{dt}$  в динамическом режиме повышения температуры  $\frac{dl_{\text{H}_2\text{O}}}{dt}=f(T)$  (рис. 5),

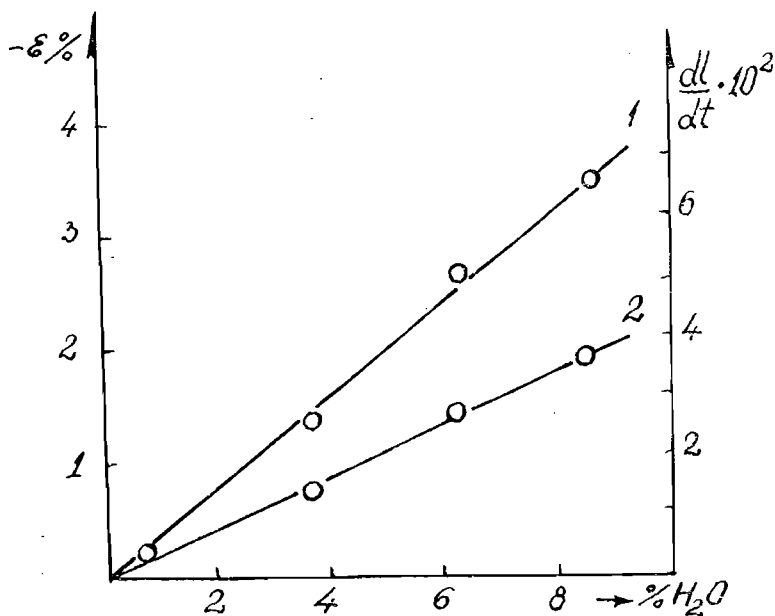


Рис. 5. Зависимость максимальной усадки (1) и максимальной скорости десорбции (2) от содержания воды.

Видно (рис. 5), что интенсивность десорбции влаги при повышении температуры увеличивается и при температуре кипения воды, независимо от концентрации воды, проходит через минимум. Максимальная интенсивность десорбции пропорциональна количеству воды (рис. 5, кривая 2). Процесс десорбции завершается при 140—150°С. Выше этой температуры температурная зависимость линейных размеров всех поликапроамидных образцов является одинаковой, поскольку все образцы становятся одинаковыми. Как следует из рис. 2, при этой же температуре одинаковое значение приобретает модуль упругости исследуемых образцов.

Зависимость максимальной величины усадки, определенной при температуре 150°С, от содержания воды (рис. 5, кривая 1) имеет прямолинейный характер. Это позволяет содержание воды в полиамидах оценить количественно по величине усадки.

До настоящего времени разные авторы указывают различные температуры стеклования поликапроамида (от +40 до -70°С) [5]. Как следует из нашей работы,  $T_g$  для чистого поликапроамида составляет +40°С, а в зависимости от содержания воды температура стеклования существенно понижается, по-видимому, это является причиной расхождения в значении температуры стеклования.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. Ф. Кайминь. «Пластические массы» № 9, стр. 62, 1966 г.
2. П. В. Козлов, Р. М. Асимова, А. Н. Перепелкин. «Высокомолекулярное соединение» 4, 124, 1962 г.
3. Р. И. Фельдман. Коллоидный журнал, 21, 4, 239 1959.
4. F. Rubnikač, J. Polymer Sci, 28, 632, 1952.
5. И. Ф. Кайминь, Н. Б. Христова, П. В. Козлов (в этом же сборнике).

## СОДЕРЖАНИЕ

### Методика преподавания химии

- Ф. Г. Фельдман. Опыт применения предписаний алгоритмического типа в обучении окислительно-восстановительным реакциям . . . . . 3

### Кристаллохимия

- Г. К. Года. Прибор для демонстрации плотнейших упаковок шаров . . . . . 9  
Г. К. Года. Приготовление имерсионных жидкостей с показателем преломления от 1,429 до 1,658 . . . . . 11

### Физическая химия

- Ю. Е. Тиликс, О. М. Вихарева, К. И. Рубина. Химические методы исследования радиационных дефектов в ионных соединениях. II. Реакции локализованных электронов при растворении щелочногалогидных кристаллов в нитратной среде . . . . . 13  
Г. Я. Слайдинь, У. Я. Алкснис, С. К. Кибаре, П. Д. Луковцев. Емкость железного электрода в растворах КОН . . . . . 17  
Г. Я. Слайдинь, У. Я. Алкснис, И. П. Слока, П. Д. Луковцев. О диффузии протонов через пассивное железо . . . . . 22  
В. К. Берзиня, Э. Ю. Янсон, Р. Приедите. Определение произведения растворимости некоторых внутрикомплексных солей галоген- и метилпроизводных 8-меркаптохинолина . . . . . 26  
А. А. Апсит, Э. Ю. Янсон. Спектрофотометрическое исследование фенилдитиоацетатов меди (II), цинка, кадмия, олова (II) и свинца (II) . . . . . 35  
А. А. Апсит, Э. Ю. Янсон. Спектрофотометрическое исследование фенилдитиоацетатов мышьяка (III), сурьмы (III) и висмута (III) . . . . . 39  
А. А. Апсит, Э. Ю. Янсон. Спектрофотометрическое исследование фенилдитиоацетатов железа (III), кобальта (II) и никеля (II) . . . . . 41

### Неорганическая химия

- Г. К. Года, Р. К. Буман. О дисперсных осадках боратов магния и кальция . . . . . 44  
Г. К. Года, А. Я. Веверис. Воздействие изопропанола на октоборат калия и кальция . . . . . 46  
Г. К. Года, В. А. Дринкс. Растворение дибората кальция в воде . . . . . 48  
Г. К. Года, П. Я. Кука. К вопросу об образовании калиборита . . . . . 50  
П. Я. Кука, Г. К. Года. Физико-химическое исследование образования боратов в системе  $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{MgCl}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ$  . . . . . 52  
Р. К. Буман. Изучение пористости и удельной поверхности лабораторных препаратов кристаллических гидроокисей алюминия . . . . . 63

### Аналитическая химия

- Я. П. Скривелис, Э. Ю. Янсон, А. О. Абелтынь, Р. С. Лаздынь. Исследование дитиобензойной кислоты и ее производных. V. Определение констант рекстракции, констант диссоциации и констант распределения дитиобензойной и *п*-хлордитиобензойной кислот . . . . . 71  
Я. П. Скривелис, Э. Ю. Янсон, С. В. Скривеле, И. А. Ауце. Исследование дитиобензойной кислоты и ее производных. VI. Дитиобензоаты, *п*-метилдитиобензоаты и *п*-хлордитиобензоаты железа (III) и кобальта (II) . . . . . 76  
Я. П. Скривелис, Э. Ю. Янсон, С. А. Озола, Л. В. Гуськова, С. В. Скривеле. Исследование дитиобензойной кислоты и ее производных. VII. Применение функции  $n^*$  для исследования внутрикомплексных соединений дитиобензойной кислоты и ее производных . . . . . 84

Я. П. Скривелис, Э. Ю. Янсон, Л. В. Гуськова, А. О. Абельтень. Исследование дитиобензойной кислоты и ее производных VIII. Дитиобензоаты, п-метилдитиобензоаты и п-хлордитиобензоаты металлов подгруппы цинка . . . . .	88
Г. К. Годе, Л. А. Клявния. Рефрактометрическое определение химического состава жидкой фазы гетерогенных систем . . . . .	95
Г. П. Межарауп, Э. Ю. Янсон, А. А. Аpsит, А. А. Парупе, Л. Б. Курятникова. Дитиофенилацетаты платиновых металлов . . . . .	100
Э. Ю. Янсон, С. О. Берзиня. Ониевые соли $\beta$ -дитиокарбонновых кислот пиррола и индола . . . . .	107
М. Д. Гертнер, Э. Ю. Янсон, В. Р. Екабсон. Спектрофотометрическое определение растворимости и констант диссоциации изомерных дитионафтойных кислот . . . . .	111
С. Я. Пастаре, Г. П. Рудзит, Э. Ю. Янсон. Взаимодействие п-оксибензойной кислоты с ионами металлов . . . . .	115
С. Я. Пастаре, Г. П. Рудзит, Э. Ю. Янсон. Тетраэтиламмониевая соль 1-окси-2-дитионафтойной кислоты . . . . .	122
Г. П. Рудзит, И. В. Зуйка, С. Я. Пастаре, Э. Ю. Янсон. Синтез и инфракрасные спектры некоторых оксидитиокарбонновых кислот . . . . .	124
В. К. Берзиня, Э. Ю. Янсон, Е. А. Ошерова. Потенциометрическое определение ионов некоторых тяжелых металлов с помощью галоген- и метилпроизводных 8-меркаптохинолина . . . . .	127
В. К. Берзиня, Э. Ю. Янсон. Окислительно-восстановительные свойства некоторых гало.ен- и метилпроизводных 8-меркаптохинолина . . . . .	133
В. К. Берзиня, Э. Ю. Янсон, Р. А. Приедите. Амперометрическое и потенциометрическое определение меди и молибдена в некоторых концентратах руд и в сплавах с помощью 5-бром- и 4-метил-8-меркаптохинолинов . . . . .	133
А. И. Бусев, Г. П. Рудзит, М. Е. Дзинтарникс. Влияние растворителя на экстракцию комплексных соединений молибдена с тиогликолевой кислотой в присутствии катионов дифенилгуанидиния . . . . .	142

#### Органическая химия

Д. Х. Муценице, В. П. Ошкая. Самоконденсация ангидрида гомофталевой кислоты . . . . .	146
Д. Х. Муценице, В. П. Ошкая. Сравнение карбонильной активности ангидридов фталевой и дифеновой кислот . . . . .	151
Г. Я. Чема, В. П. Ошкая. Производные 4-йодиндандиона-1,3 . . . . .	155
Г. Я. Чема, В. П. Ошкая. Производные 4-броминдандиона-1,3 . . . . .	159
Ю. Т. Ротберг, В. П. Ошкая. О конденсации ангидрида 3-бромфталевой кислоты с некоторыми $\beta$ -дикарбонильными соединениями . . . . .	162
Ю. Т. Ротберг, В. П. Ошкая. ИК спектры и некоторые производные 4-нитро- и 5-нитро-2-( <i>p</i> -нитрофенил)-индандионов-1,3 . . . . .	165
Ю. Т. Ротберг, С. К. Ротберга, В. П. Ошкая. 4-Нитро- и 5-нитро-( <i>p</i> -метоксифенил)-индандионы-1,3 . . . . .	168
Ю. Т. Ротберг, В. П. Ошкая. 4,5,6,7-Тетрабром-2-фенилиндандион-1,3 . . . . .	171
М. Я. Пейнберг, Э. Ю. Янсон, П. Ф. Каган. Хинолинкарбодитиовые кислоты. I. Синтез хинолинкарбодитионовых кислот и некоторых их производных . . . . .	174
М. Я. Пейнберг, Э. Ю. Янсон, П. Ф. Каган. Хинолинкарбодитиовые кислоты. II. Спектры поглощения и качественные реакции 2- и 4-хинолинокарбодитионатов тетраэтиламмония . . . . .	180
Ю. Т. Ротберг, С. К. Ротберга, В. П. Ошкая. Конденсация фталевого ангидрида с гиппуровой кислотой . . . . .	186

#### Химия полимеров

А. П. Апинис, К. Н. Власова, А. А. Дукор, И. Ф. Кайминь. Исследование температурной зависимости линейных размеров армированного стеклотканью поликапроамида . . . . .	190
И. Ф. Кайминь, Н. Б. Христова, П. В. Козлов, Э. А. Нейманис. Особенности построения термомеханических кривых при статически действующей нагрузке . . . . .	193
А. П. Апинис, М. А. Задоя, М. Л. Доброхотова, И. Ф. Кайминь. Влияние ориентации и отжига на физико-механические свойства поликапроамидной пленки . . . . .	198
И. Ф. Кайминь, А. П. Апинис. Исследование влияния пластифицирующего действия воды в поликапроамиде . . . . .	204

Коллектив  
ХИМИЯ

ученые записки, том 117

Редактор *А. Э. Гайлит*  
Обложка *С. В. Рикша*

Сдано в набор 18 мая 1970 г. Подписано к печати  
12 октября 1970 г. Типогр. бумага № 2, формат  
бумаги  $70 \times 108 \frac{1}{16}$ . 13,25 физ. печ. л. 16,8 уч.-изд.  
л. Тираж 800 экз. Цена 1 руб. 68 коп.

Отпечатано в типографии № 6 Комитета по печати  
при Совете Министров Латвийской ССР, г. Рига,  
ул. Горького № 6. Зак. № 972. ЯТ 15383.

*Handwritten scribbles*

1 руб. 68 коп.

44 / 1381

LATVIJAS UNIVERSITĀTES BIBLIOTĒKA



0508044381