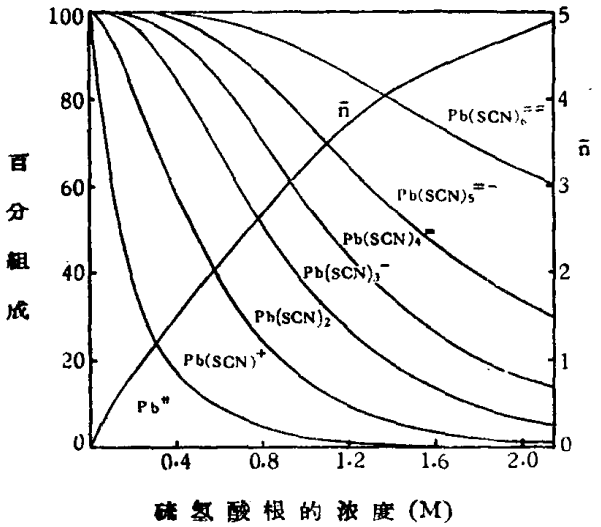
硫氰酸鉛絡合物的极譜研究

Яцимирский[1] 在 1951 年用溶度法研究硫氰酸鉛絡合物，認为溶液中有 $Pb(SCN)_3^-$ 和 $Pb(SCN)_6^{=\,=}$ 两种絡合物，其稳定常数为 $K_3=10$，$K_6=0.5$。Leonard 等[2] 在 1956 年用极譜法研究，認为溶液中有 $PbSCN^+$，$Pb(SCN)_2$ 和 $Pb(SCN)_4^=$ 三种絡合物，其稳定常数为 $K_1=3.5$，$K_2=7.5$ 和 $K_4=7.0$。岩瀨秋雄[3] 在 1957 年也用极譜法研究，認为溶液中有 $PbSCN^+$，$Pb(SCN)_2$ 和 $Pb(SCN)_3^-$ 三种絡合物，其稳定常数为 $K_1=0.05$，$K_2=0.13$ 和 $K_3=0.08$。同年 Голуб 等[4] 分别用分光光度法和电势法研究了这一体系。由分光光度法証明有 $Pb(SCN)_2$ 和 $Pb(SCN)_5^{\equiv}$ 二种絡合物，由电势法得到的則是 $PbSCN^+$ 和 $Pb(SCN)_2$ 二种絡合物，后者的稳定常数为 $K_1=12.4$，$K_2=33.0$。

鉴于上述作者所得的結果不一致，我們用极譜法重新研究了这一体系，以高氯酸鈉維持离子强度 $\mu=3.0$，硫氰酸根浓度在 0—2M 范围內变化，証明溶液中有下列六种絡合物：$Pb(SCN)^+$，$Pb(SCN)_2$，$Pb(SCN)_3^-$，$Pb(SCN)_4^=$，$Pb(SCN)_5^{\equiv}$ 和 $Pb(SCN)_6^{=\,=}$。我們用报告 I，II 和 IV[5-7] 所述的实驗和数据处理的方法測得 $K_1=6.03$，$K_2=9.77$，$K_3=9.27$，$K_4=8.34$，$K_5=7.26$，$K_6=4.30$(25°)。下图繪出在不同硫氰酸根浓度下溶液中各种絡合物的百分組成和平均絡合数 $\bar{n}$。

在 Яцимирский 和 Голуб 等的实驗中并沒有考虑溶液中絡合物的逐級平衡，溶液中离子强度也沒有維持恆定，尤其在 Голуб 的研究中，使用硫氰酸根的浓度太低，因此不能探明溶液中不同配位数的絡离子。岩瀨秋雄測得的稳定常数特別小，这是由于他用硝酸鉀作底液，而硝酸根和鉛离子有絡合作用之故。Leonard 等采用的离子强度和我們不同，因而不易比較結果。值得指出的是他們測定鉛离子在过氯酸鈉溶液中 ($\mu=2$) 的半波电势是 −0.4661V (对飽和甘汞电极，下同) 和一般文献数值不同，尤其和实驗条件相同的 Hershenson 等[8] 測得的半波电势 −0.371V 相差很大，因此他們所得結果的可靠性是值得怀疑的。



硫氰酸根的浓度 (M)

蔣洪圻　徐光憲

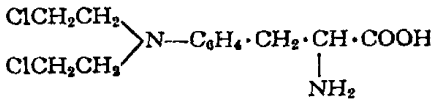
(北京大学化学系)

1959 年 5 月 12 日

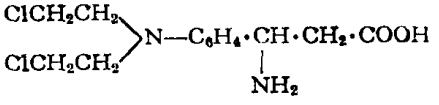
[1] К. Б. Яцимирский, Ж. Ф. Х. **25**, 475 (1951)。
[2] G. W. Leonard, M. E. Smith and D. N. Hume, J. Phys. Chem., **60**, 1493 (1956)。
[3] 岩瀨秋雄，日本化学杂誌 **78**, 1659 (1957)。
[4] А. М. Голуб, В. М. Самойленко, Укран. Хим. Жур. **23**, 17 (1957)。
[5] 徐光宪，任覺和严集粹，化学学报 **22**, 447 (1956)。
[6] 蔣洪圻和徐光宪，化学学报 **23**, 196 (1957)。
[7] 徐光宪和蔣洪圻，化学学报 **24**, 277 (1958)。
[8] H. M. Hershenson, M. E. Smith and D. N. Hume, J. Am. Chem. Soc., **75**, 507 (1953).

肿瘤化学治疗的研究(V)
具有双(β-氯乙基)氨基的氨基酸之合成

双 (β-氯乙基) 胺系一类对肿瘤生长确具显著抑制作用的化合物，它的氨基酸衍生物已获得了广泛的注意[1,2,3,4]。例如对位-双(β-氯乙基)氨基苯丙氨酸(溶肉瘤素) (Ia)[5,6] 及它的多肽化合物[7]的抗肿瘤作用不仅在实驗治疗上得到了証实并已应用于临床。我們曾研究过它的合成法[8]。本文是报导溶肉瘤素的合成改良法及其异构体的制备。



Ia 对位异构体
b 間位异构体



IIa 对位异构体
b 間位异构体

对位-双(β-氯乙基)氨基苯丙氨酸 (Ia) 的改良合成法系基于下列諸反应：对位-双 (β-氯乙基)氨基苯甲醛在一般 Erlenmeyer 反应条件下可順利地轉变成