在物理学报上發表的一篇論文中。

李整武

（中国科学院物理研究所）

1956年12月8日

[1] W. Braunbek, Z. Physik, **107**, 1 (1937).

[2] Р. А. Демирханов, Т. И. Гуткин, В. В. Дорохов, А. Д. Руденко, Атомная Энергия, *No.* **2**, 21 (1956).（譯文見"原子能"，第一卷，第二期）

[3] H. Ewald, Z. Naturforsch., **6a**, 293 (1951).

[4] K. Ogata and H. Matsuda, Phys. Rev., **89**, 27 (1953).

[5] J. Mattauch and R. Bieri, Z. Naturforsch., **9a**, 303 (1954).

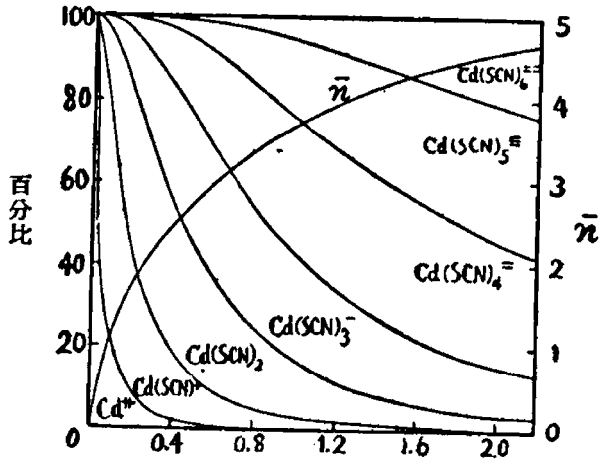
[6] E. R. Cohen, J. W. M. DuMond, T. W. Layton and J. S. Rollett, Revs. Modern Phys., **27**, 363 (1955).

硫氰酸鎘絡合物的極譜研究

早在1935年 Heyrovsky 和 Ilkovic 就指出用極譜法来研究溶液中的絡离子平衡的可能性。1941年 Lingane 詳細討論了从極譜半波电势求絡离子的穩定常数的方法。但在1950年以前的文献中，一般并不考虑溶液中实际存在着各級絡离子，而假定只有一种絡离子。1951年 DeFord 和 Hume[1]除去这一假定，討論了从極譜半波电势求絡离子的逐級穩定常数的方法，但只限于絡离子还原到金屬汞齐，还不能应用到高价絡离子还原到低价絡离子的复杂情况。作者之一和任覺、严鴻梓尝試对这一問題作了一般处理[2]，在某些特殊情况下則归結到前人已得的結果。

在实驗方面，我們設法提高了測定半波电势的准确度，使誤差小于 ±0.0002 伏（一般用捷克 V301 型極譜仪以圖解法求半波电势，誤差約为 ±0.005 伏；用优良的記录式極譜仪，誤差約为 ±0.0005 伏），并对 H 电池的設計作了一些小的改进，以避免甘汞參比电極中的氯化鉀扩散到被研究的溶液中来。对于处理数据的 Fronaeus 法[3]作了一些改进，使之易于外推得到較为准确的穩定常数。現正分別对硫氰酸、鹵素、焦磷酸、硫代硫酸和有关二元酸的金屬絡合物进行研究。下面簡單报告关于鎘的硫氰酸根絡合物的研究的初步結果。

1941年 Leden[4]曾用电势法研究了这一体系，認为在水溶液中存在着 Cd^{++}, $Cd(SCN)^+$, $Cd(SCN)_2$ 和 $Cd(SCN)_3^-$，它們的穩定常数依次等于 $K_1=24.5$, $K_2=96$, $K_3=380$。1951年 Hume, DeFord 和 Cave[5]用極譜法研究同一体系，認为在水溶液中存在着 $Cd(SCN)_x^{2-x}$ $(x=0,1,2,3,4)$，它們的穩定常数依次等于 $K_1=11$, $K_2=56$, $K_3=6$, $K_4=60$。以上兩套数据虽然測定方法、温度和离子强度稍有不同，但不应相差如此之大。我們用前述改进方法重新研究了这一体系，实驗条件如温度、离子强度和維持离子强度的惰性电解質和 Leden 所采用的相同，但測定結果意外地証明溶液中不但含有 Cd^{++}, $Cd(SCN)^+$, $Cd(SCN)_2$, $Cd(SCN)_3^-$ 和 $Cd(SCN)_4^=$，而且还有 $Cd(SCN)_5^{\equiv}$ 和 $Cd(SCN)_6^{==}$，它們的穩定常数依次等于：$K_1=23.0$, $K_2=123$, $K_3=242$, $K_4=302$, $K_5=166$, $K_6=53$。下圖中表示出在不同硫氰酸根濃度的溶液中各种絡离子的百分組成和平均絡合数 $\bar{n}$。Leden 并未覚察 $Cd(SCN)_4^=$, $Cd(SCN)_5^{\equiv}$ 和 $Cd(SCN)_6^{==}$ 的存在，是由于他在实驗中所用的硫氰酸根的濃度变化范圍不够大（从0到0.6M）。但在圖中可以看出当 $(SCN^-)=0.6M$ 时，已經有約23% 的 $Cd(SCN)_4^=$，8.5% $Cd(SCN)_5^{\equiv}$ 和1.5% 的 $Cd(SCN)_6^{==}$。Leden 把它們都作为 $Cd(SCN)_3^-$，所以他求得的 $K_3=380$，要比我們求得的 $K_3=242$ 大得多（K_1 和 K_2 比較接近）。又与 Hume 等求得的常数相差更为悬殊，这是因为他們用硝酸鈉作为惰性电解質来維持离子强度，他們提出的在0—2M 的濃度范圍內 Cd^{++} 与 NO_3^- 的絡合作用可以忽略不計的根据是不充分的。Righellato 和 Davis 在1930年就曾經用电导法証明了 $Cd(NO_3)_2$ 在水溶液中的离解是不完全的。我們用極譜法也証明在上述濃度范圍內不但有 $Cd(NO_3)^+$ 离子，而且还有 $Cd(NO_3)_2$ 分子。所以在研究鎘与硫氰酸根的絡合反应时，不能用硝酸鹽作为維持离子强度的惰性电解質。



硫氰酸根的克分子濃度

蔣洪圻　徐光宪

（北京大学化学系）

1956年11月24日

[1] D. D. DeFord and D. N. Hume, J. A. C. S, **73**, 5321 (1951).
[2] 徐光宪,任觉,严鹤荪,化学学报,**22**, 448 (1956).
[3] S. Fronaeus, Acta Chim. Scand., **4**, 72 (1950).
[4] I. Leden, Z. phys. Chem., **188A**, 160 (1941).
[5] D. N. Hume, D. D. DeFord and G. C. B. Cave, J. A. C. S., **73**, 5323 (1951).

貝母植物鹼研究X.

岷貝母中的新植物鹼

自甘肅岷县出产的貝母中，提得兩种新植物鹼。主要的一种命名为岷貝素甲 (Minpeimine)，产量約 0.001%，熔点 210—212°，其硫氰酸鹽熔点 206°，分析結果，初步决定其实驗式为 $C_{27}H_{43}O_2N$，紫外吸收光譜示知含有羧基。次要的一种命名为岷貝素乙 (Minpeiminine)，产量約 0.0001%，熔点 215—216°，其硫氰酸鹽熔点 164—166°（分解），分析数据尚未齐备。

朱子清　黃文魁　陆仁荣
（中国科学院有机化学研究所　蘭州大学化学系）
1956 年 11 月 28 日

貝母醇的研究

自浙貝母中提得一种中性不含氮的产物，名为貝母醇 (Propeimin)，前人曾給予实驗式为 $C_{26}H_{44}O_3$ 或 $C_{27}H_{44}O_3$[1] 或 $C_{29}H_{48}O_3$[2]，未能肯定。現制得其对硝基苯甲醯衍生物，無色結晶，熔点 209—210°；对溴苯甲醯衍生物，無色結晶，熔点 169°。分析結果表明，貝母醇的实驗式应以 $C_{24}H_{40}O_3$ 較为正确。由貝母醇直接与 2,4-二硝基苯肼的酸性 (H_2SO_4) 乙醇溶液加热处理后，得紅色結晶，熔点 218—219°，分析結果表明，水解产物的实驗式为 $C_{20}H_{32}O$。貝母醇用硒脫氫，得一碳氫化合物，熔点 71.5—73°；其 1,3,5-三硝基苯衍生物为橙色結晶，熔点 146—147.5°；其苦味酸鹽为紅橙色結晶，熔点 123°。分析結果表明該碳氫化合物的实驗式为 $C_{17}H_{16}$，其紫外吸收光譜表明系菲的同系物。又貝母醇在較低溫度与硒共热，得另一种碳氫化合物，为無色結晶，熔点 55°，分析結果表明其实驗式为 $C_{19}H_{32}$。

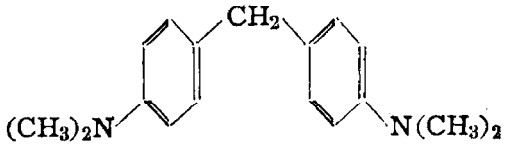
朱子清　黃文魁　陆仁荣
（中国科学院有机化学研究所　蘭州大学化学系）
1956 年 11 月 28 日

[1] 吳荣熙, J. Amer. Chem. Soc., **66**, 1778 (1944).
[2] 朱任宏, 科学記录, **2**, No.4, pp. 381 (1949).

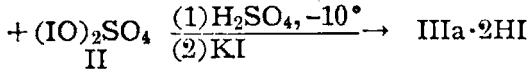
碘杂环化合物的研究 II.

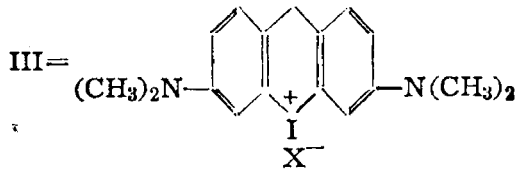
3,6-二-〔二甲氨基〕-二苯并碘六圓鹽(III)的合成及其性質

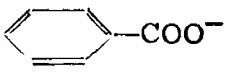
4,4′-二-〔二甲氨基〕-二苯甲烷 (I) 与硫酸亞碘醯 (II) 在濃硫酸中作用后，傾入水中，加入碘化鉀溶液（含少量亞硫酸氫鈉），析出 3,6-二-〔二甲氨基〕-二苯并碘六圓碘化物(IIIa)的二氫碘酸鹽，产率 77%，熔点 179—181°（分解）（自 85% 甲酸中結晶）。分析 $C_{17}H_{20}N_2I_2 \cdot 2HI$ 計算值%: C, 26.79; H, 2.91; N, 3.67, 实驗值%: C, 26.94, 26.75; H, 3.08, 2.99; N, 3.47, 3.76。反应产物 (IIIa·2HI) 以稀氫氧化鈉处理，得到金黃色碘化物 (IIIa)，熔点 195.5°（分解）（自三氯甲烷或吡啶中結晶），以稀氫氧化鈉或吡啶处理不变色（下面所报告的其他鹽类的呈色反应与碘化物 IIIa 相同，不再贅述）。碘化物在它的熔点进行热解，得到已知化合物——2,2′-二碘代-4,4′-二-〔二甲氨基〕-二苯甲烷 (IV)，熔点 124°[1]，其苦味酸衍生物熔点 153.5—



I





X^- = a. I^-
b. Br^-
c. Cl^-
d. $HCOO^-$
e. SCN^-
f. 苦味酸根
g. 
h. 