

Ф. М. ШЕМЯКИН

О ЦВЕТНЫХ РЕАКЦИЯХ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ С АЛКАЛОИДАМИ

СООБЩЕНИЕ III⁽¹⁾

(Представлено академиком И. С. Курнаковым 19 XI 1936)

Церий (4) и церий (3) реагируют с солянокислым морфием в аммиачной среде, образуя осадок шоколадного цвета (13 рп, II—III по шкале Wi. Ostwald'a). Осадок церия (4) темношоколадного цвета (13 рп, II—III и 6 lg, II—III по шкале Wi. Ostwald'a).

Осадок церия (3) светлошоколадного цвета (5 lg, IV по шкале Wi. Ostwald'a).

Лантан (3) и торий (4) в тех же условиях не дают окрашивания с солянокислым морфием. Равным образом в кислой и нейтральной среде церий, лантан и торий не дают окрашивания с морфием.

Таким образом реакция является характерной для церия, причем церий (4) дает более интенсивное окрашивание.

Эта же реакция может быть использована и для открытия морфия. Реакцию на церий можно проводить разными способами:

1. Реакция осаждения в пробирке

а) Несколько крупинок солянокислого морфия заливают раствором соли церия (4) или церия (3), например сульфата церия (4) или нитрата церия (3), и затем приливают раствор аммиака. Выпадают соответствующие осадки шоколадного цвета.

б) 0.1%—1% раствор солянокислого морфия смешивается с 0.01—0.00001M раствором сульфата церия (4) или нитрата церия (3) и к этой смеси прибавляется по каплям 25% раствор аммиака. Осадок шоколадного цвета.

2. Реакция на бурое кольцо

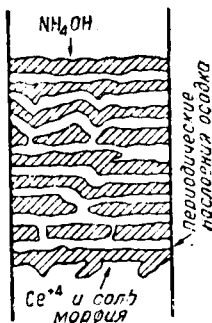
Поверх смеси растворов солей морфия и церия в узкой и высокой пробирке (внутренний диаметр 8 мм, высота 200 мм) осторожно наливают слой раствора аммиака так, чтобы образовалась резкая граница раздела слоев. При диффузии аммиака в смесь на границе получается резкое бурое кольцо осадка, которое ясно можно еще заметить при concentra-

ции церия (4), равной $1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-5}$ М, т. е. $2 \cdot 10^{-5}$ — $2 \cdot 10^{-6}$ г церия в 1 см^3 раствора. Иногда при дальнейшей диффузии постепенно образуется несколько размытых наслоений (кольца Лизеганга в водной среде).

Так в одном опыте за 2 часа образовалось 9 наслоений не вполне правильной формы (фигура).

3. Капельная реакция

Импрегнированную солью морфия (0.1%—1% раствор) фильтровальную бумагу смачивают каплей $1 \cdot 10^{-5}$ М раствора сульфата церия (4) и затем, несколько подсушив, держат бумагу над парами аммиака или же смачивают каплей 25% раствора аммиака. На бумаге получается ясное бурое пятно.



Можно также крупинку солянокислого морфия, положенную на фильтровальную бумагу, смочить каплей раствора соли церия (4) и затем воздействовать аммиаком или его парами.

Реакция на церий заметна при концентрации $1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-6}$ г. Очень ясная реакция при концентрации $4 \cdot 10^{-5}$ церия в 1 см^3 .

Если вместо аммиака взять едкий калий, то коричневый осадок с солянокислым морфием дает главным образом церий (4) (его цвет 5 рп, II—III; 9 рп,

II—III). Окрашивание осадка церия (3) с морфием в присутствии едкого калия значительно слабее, чем для церия (4), и появляется очень медленно, не сразу.

Окраска осадка, полученная при реакции церия с морфием в щелочной среде как в пробирках, так и на бумаге, сохраняется в течение многих дней, хотя несколько ослабляется. Эта реакция может быть очень полезна, например в полевых анализах, при анализах руд и горных пород, так как цветные реакции на церий очень немногочисленны.

Кокаин и цинхонин не дают цветных реакций с церием, лантаном и торием в кислой, нейтральной и щелочной среде.

Представляет также интерес реакция с бруцином на церий (4). Церий (3), лантан и торий не дают этой реакции.

По моим опытам бруцин в уксуснокислой среде дает с церием (4) устойчивое розовое окрашивание, которое сохраняется без изменения в течение многих дней. Эта реакция резко отлична от реакции с бруцином на азотную кислоту (2): 1) в качестве реактива употребляется основание бруцина, растворенное в уксусной кислоте; 2) среда слабо кислая; 3) получается устойчивая розовая окраска. В более концентрированных растворах окраска оранжево-красная.

В случае же реакции на азотную кислоту употребляют концентрированную серную кислоту, и окраска быстро изменяется из красной в оранжевую, желтую и наконец зелено-желтую.

Бруцин в уксуснокислой среде не дает никакого окрашивания с нитратом церия (3), нитратом тория и нитратом лантана. Розовое окрашивание с церием (4) ясно заметно при концентрации церия $1 \cdot 10^{-6}$ г в 1 см^3 .

В щелочной среде церий (4) дает в присутствии бруцина темнубурый осадок.

Церий (3), торий и лантан дают с бруцином бесцветные студенистые осадки.

Реакция церия с бруцином в качестве капельной мало чувствительна, так как розовая окраска в уксуснокислой среде в тонких слоях мало заметна [Ясно заметна при концентрациях церия (4) не ниже 10^{-3} М.]

Если на фильтровальную бумагу, на которой получено окрашивание бруцина с церием, подействовать парами аммиака, то окраска из розовой меняется сначала на голубую, а затем на лиловато-коричневую. Эта реакция заметна до 10^{-4} М церия.

Реакция морфия с церием может быть вероятно объяснена тем, что в молекуле морфия имеются окси-группы, аналогичные по функции оксигруппам у полифенолов (3).

Исходя из этой аналогии, я и пришел к реакции церия с морфием. Опыт оправдал мои ожидания.

Реакция церия (4) с бруцином объясняется вероятно окислительными свойствами церия (4).

В ы в о д ы

Предложены новые цветные реакции на церий с морфием и бруцином. Реакция с бруцином может быть использована для колориметрического определения церия.

Институт общей неорганической химии
Академии Наук СССР.
Москва.

Поступило
19 XI 1936.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ф. М. Шемякин, ЖОХ, 4, 248 (1934) (Сообщение I); F. M. Schemjakín, ZS. anorg. allg. Chem., 217, 272 (1934); Ф. М. Шемякин и Т. В. Вашедченко, ЖОХ, 5, 667 (1935) (Сообщение II). ² Тредвелл-Голл, Качественный анализ, стр. 472 (1933). ³ Ф. М. Шемякин, Успехи химии за 1934 г., «Англ. ежегодник», стр. 309 (Химиздат, 1936); Заводская лабор., 1090—1091 (1934).