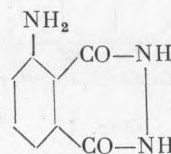


ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. С. ВАССЕРМАН

**О ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ 3-АМИНО-ФТАЛЕВОГО ГИДРАЗИДА
(ЛЮМИНОЛА)**

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 8 VI 1939)



Известно, что 3-амино-фталевый гидразид

дает интен-

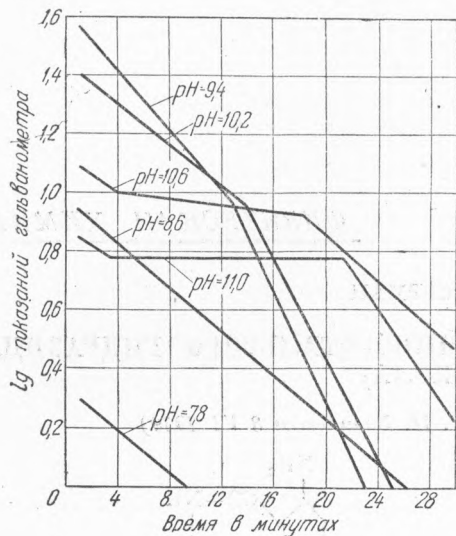
сивную хемилюминесценцию при окислении его щелочного раствора перекисью водорода в присутствии активаторов—гипохлоритов, железосинеродистого калия или препаратов, содержащих гематиновый комплекс [гемин, гемоглобин и др.⁽¹⁾]. Свечение люминола обнаруживается даже при очень разбавленных растворах и с малыми концентрациями указанных веществ.

Различные авторы испытывали каталитическое действие различных катионов на свечение люминола при окислении его перекисью водорода. Было замечено, что медь вызывает яркую, но краткую вспышку света. Указывалось также, что соли металлов, каталитически разлагающие перекись водорода Fe^{III} , Mn^{II} , Co^{II} , также дают кратковременные вспышки⁽²⁾. При более близком исследовании действия различных катионов оказалось, что из испытанных металлов очень немногие дают мощное и длительное усиление свечения. Соли железа (Fe^{III}) и соли марганца (Mn^{II}) дают слабую и короткую вспышку⁽¹⁾. Соли никеля вовсе не влияют на свечение. Оказалось, что наиболее сильное и длительное действие показывает кобальт (Co^{II}) и более слабое медь.

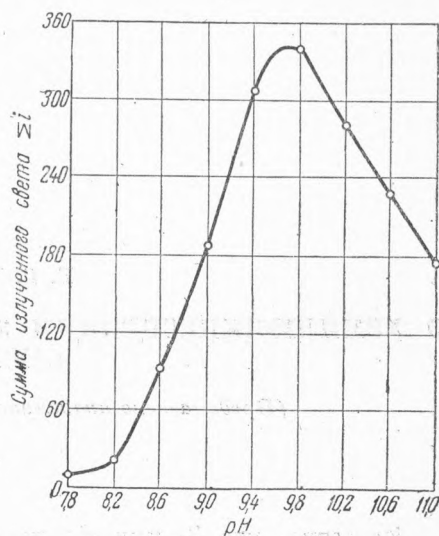
Однако кобальт оказывает максимальное действие лишь при определенных условиях, а именно, при некоторых рН среды и при наличии ионов CO_3^{--} . Для исследования применялся 3-амино-фталевый гидразид, полученный по способу, указанному Huntress⁽⁵⁾ и др. и Drew⁽⁶⁾. Готовился раствор люминола 0.003 г-мол в литре воды, в которой растворено 0.003 г-мол Na_2CO_3 . Таким образом, получался почти нейтральный раствор люминол-натрия, каждый 1 мл которого содержит $3 \cdot 10^{-6}$ моля. 5 мл этого раствора ($1.5 \cdot 10^{-5}$ г-мол) помещались в стакан, добавлялось 10 мл буферного раствора определенного рН, 2 мл раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 0.002 г-мол в 1 л

¹ Сильное свечение дает железо, связанное в виде комплексов с цианистыми солями $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$, а также в геминном, в салицил-альдегид этилен-диаминовом⁽³⁾ и фталоцианиновом⁽⁴⁾ комплексах.

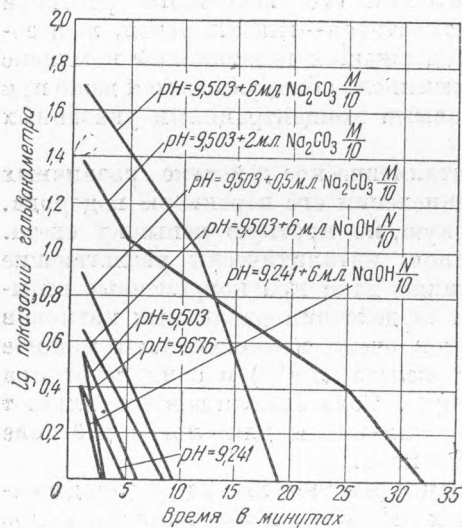
($4 \cdot 10^{-6}$ г-мол) и одновременно с прибавлением 2 мл 0.9% H_2O_2 ($1 \cdot 10^{-3}$ г-мол), отмечалось время начала свечения по секундомеру. После 1 минуты замечалось отклонение луча от зеркального гальванометра, соединенного с помещенным в темной камере селеновым фотоэлементом, на который падает



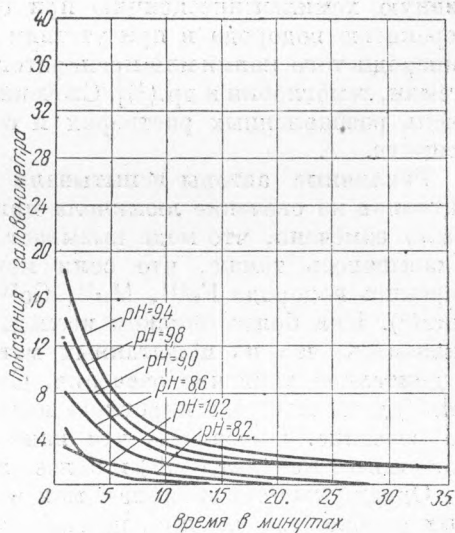
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4

свет от сосуда со светящимся раствором. Выбранные здесь соотношения действующих веществ следующие: люминол : перекись водорода : катализатор — 3.75:250:1, т. е. на 1 молекулу люминола приходится 66 г-мол H_2O_2 и 0.26 г-мол катализатора. Применялась буферная смесь Atkins'a и Pantin'a, стоящая из: 1) 0.1 г-мол H_3BO_3 и 0.1 г-мол KCl в 1 л и 2) 0.1 г-мол Na_2CO_3 в 1 л.

На фиг. 1 на оси ординат вместо показаний гальванометра нанесены их логарифмы. Кривые приобретают характер круто спадающих прямых.

Как видно из фиг. 1, свечение начинается лишь при рН выше 8 и интенсивность его доходит до максимума при рН, равном 9.4—9.8, падая с дальнейшим повышением рН. Интересно, что при рН, равном 10.8—11, спадание интенсивности замедляется и мы имеем длительное свечение. Если взять произведение интенсивности света (в показаниях гальванометра) на время (в минутах), то мы получаем при этом сумму света ΣI . На фиг. 2 показано изменение ΣI с изменением рН среды (при буферах, содержащих соду).

Затем вместо буферных смесей, состоящих из карбоната натрия и борной кислоты, были взяты буферные смеси Зёренсена: 1) 0.2 г-мол $H_3BO_3 + 0.1$ г-мол NaOH в 1 л и 2) 0.1 N NaOH. Оказалось, что при различных рН с этими буферными растворами свечение имеет очень слабую интенсивность. Добавление соды дает резкий скачок интенсивности вверх (фиг. 3).

Отсутствие связи с изменением рН от добавления соды видно из того, что добавление эквивалентного количества NaOH не дает почти никакого эффекта и что в одинаковой мере усиливает свечение как Na_2CO_3 , так и $NaHCO_3$. Таким образом, люминесценция амино-фталевого гидразида в присутствии активатора кобальта чувствительна к наличию карбонатных ионов. При замене ионов угольной кислоты на ионы других дикарбоновых кислот, например, щавелевой или монокарбоновых кислот, как уксусная, кобальт свечения не усиливает вовсе.

Следует отметить специфичность кобальта (Co^{II} ; Co^{III} действует очень слабо). Медь, хотя и дает активацию свечения, но действует значительно слабее, чем Co. Фиг. 4 показывает свечение люминола в присутствии Cu^{II} при содовом буфере.

Химико-технологический институт
Днепропетровск

Поступило
11 VI 1939

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Обзор литературы о люминоле, например Б. Я. Свешников, Журн. физ. химии, **11**, 721 (1938). ² Schales, Berichte, **71**, 452 (1938). ³ Thilert u. Pfeiffer, Berichte, **81**, **71**, 1399 (1938). ⁴ А. Н. Cook, Jour. Chem. Soc., 1845 (1938). ⁵ Huntress, Stanley a. Parker, Jour. Amer. Chem. Soc., **56**, 241 (1934). ⁶ Drew a. Pearman, Jour. Chem. Soc., 30 (1938).