硫氰酸鋅絡合物的極譜研究

1936 年, Ferrell^[1] 等用电势法研究硫氰酸鋅体系, 認為溶液中有 ZnSCN^+ 絡离子, 其稳定常数为 $K_1 = 50$ 。1953 年 Frank^[2] 等用極譜法証明溶液中有 Zn(SCN)^+ , Zn(SCN)_2 , Zn(SCN)_3^- 和 Zn(SCN)_4^{2-} 四种絡合物, 其稳定常数为 $K_1 = 3$, $K_2 = 7$, $K_3 = 1$, $K_4 = 20$ 。1956 年 Новаковский 等^[3] 再用电势法研究这一体系, 証明溶液中有 Zn(SCN)^+ 和 Zn(SCN)_3^- 二种絡合物, 其稳定常数为 $K_1 = 34$, $K_3 = 152$ 。1957 年 Яцимирский 等^[4] 用分光光度法研究在不同离子强度 μ 下, 硫氰酸鋅絡合物的稳定性, 他指出在 $\mu = 1.7 - 3.0$ 間 Zn(SCN)^+ 絡离子的稳定常数为 $K_1 = 2.76$ 。1958 年 Голуб 等^[5] 仍用电势法研究, 得出和 Frank 所得一样的四种絡合物, 但稳定常数却等于 $K_1 = 29.2$, $K_2 = 148$, $K_3 = 217$, $K_4 = 104$ 。

上述作者采用的实验条件虽稍有不同, 但結果相差不应如此悬殊。我們認為其中多数作者^[2-5] 采用硝酸根作为維持溶液离子强度的支持电解质, 是产生誤差的重要原因之一, 因鋅离子和硝酸根有絡合作用之故^[6,7]。Ferrell 等的实验中虽沒有采用硝酸盐, 但他们所用硫氰酸根的浓度过低, 因而不能肯定配位数较大的絡合物, 而简单地归併为 Zn(SCN)^+ 絡离子, 由此算出的稳定常数 K_1 就偏大。

我們用極譜法^[8-10] 重新研究了这一体系, 証明溶液中有 Zn(SCN)_x^{2-x} , $x = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ 共 6 种絡合物, 其稳定常数为 $K_1 = 0.724$, $K_2 = 7.94$, $K_3 = 15.8$, $K_4 = 19.5$, $K_5 = 16.6$, $K_6 = 4.3$ (25° , 高

氯酸钠維持 $\mu = 3.0$)。溶液中各种絡离子的百分組成和平均絡合数 $\bar{n}$ 随硫氰酸根浓度而变化的关系如左图所示。

蔣洪圻 徐光憲

(北京大学化学系)

1959 年 5 月 12 日

- [1] E. Ferrell, J. M. Ridgion and H. L. Riley, J. Chem. Soc., 1121 (1936).
- [2] R. E. Frank and D. N. Hume, J. Amer. Chem. Soc., 75, 1736 (1953).
- [3] М. С. Новаковский и М. Г. Мушкина, Укр. хим. ж., 22, 313 (1956).
- [4] К. Б. Яцимирский, В. Д. Тетюшкина, Журн. неорг. хим., 2, 320 (1957).
- [5] А. М. Голуб, Г. Д. Иванченко, Журн. неорг. хим., 3, 333 (1958).
- [6] R. H. Stokes and B. J. Levien, J. Amer. Chem. Soc., 68, 333 (1946).
- [7] W. Feitknecht and E. Haberli, Helv. Chim. Acta, 33, 922 (1950).
- [8] 徐光憲、任觉和严嵩粹, 化学学报, 22, 447 (1956).
- [9] 蔣洪圻和徐光憲, 化学学报, 23, 196 (1957).
- [10] 徐光憲和蔣洪圻, 化学学报, 24, 277 (1958).

赤霉酸生产中所用

醱酵培养基代用品的試驗*

生产赤霉素的赤霉菌醱酵培养基配方大致有两类: 一种以酒石酸鉍为主要氮源(即 Raulin-Thom 配方), 另一种以氯化鉍为主要氮源(表 1 配方 1 及配方 3)。前一种配方中的主要藥品供应比較缺乏, 后一种配方則产量不高。为了解决原材料的問題, 我們进行了 56 种不同成分的醱酵培养基配方的醱酵試驗^[1]。試驗用的菌种是 F_{64} , 用 500 毫升三角瓶盛 70 或 100 毫升醱酵液, 在 28°C 定溫室内搖床培养(每分鐘 110 次, 振幅为 10 厘米)。种子培养 2 天, 接种量为 5%。分析方法与以前相同^[2]。茲将 4 种不同配方的結果擇要成表 1。从表 1 可以清楚看出, 配方 15-2 和配方 16 不仅可以代替配方 1, 而且比配方 1 还要好些。根据螢光測定, 提高产量約 50%, 降低成本約 50%。而最主要的是, 配方 15-2 和配方 16 的原料供应比較充足。这些代用品配方正在工业生产試用之中。

此外, 在一部分不同配方試驗中, 在醱酵期間对

* 工作中承上海医药工业研究所抗菌素室提供宝贵意見和协助, 謹致謝意。

表1 赤霉菌醱酵原料代用品試驗 (藥品份量为%)

配方1 (即 Raulin-Thom 配方)		配 方 3		配 方 15-2		配 方 16	
葡 萄 糖	5	葡 萄 糖	5	花 生 餅 粉	1.5	黃 豆 餅 粉	1.5
酒 石 酸	0.266	氯 化 鉍	0.22	葡 萄 糖	5	葡 萄 糖	5
酒 石 酸 鉍	0.266	磷酸二氢鉀	0.05	磷酸二氢鉀	0.05	磷酸二氢鉀	0.05
磷酸氢二鉍	0.04	硫 酸 鎂	0.05	硫 酸 鎂	0.05	硫 酸 鎂	0.05
碳 酸 鉀	0.04	硫 酸 鋅	0.005	碳 酸 鈣	0.25	碳 酸 鈣	0.25
碳 酸 鎂	0.027	硫 酸 鐵	0.005				
硫 酸 鉍	0.017						
硫 酸 鋅	0.005						
硫 酸 鐵	0.005						
每毫升含赤霉菌(r)	204		69		298		270

于醱酵液的若干代謝变化也进行了分析(表2)。可以看出, 醱酵液中糖全部被利用完的初期, 是氮源消耗最多、菌絲生长最旺盛、干重最大的时期, 这时产量最高。如醱酵时间延长, 則醱酵液中的氮量增加, 菌体干重降低, 这表示菌体开始自溶, 同时赤霉素产量也随着降低。

以上結果基本上解决了赤霉素生产中所用配方的

原材料, 但如何改善品质和提高产量, 尚有待进一步的努力。

中国科学院植物生理研究所生长素工作组

[1] 植物生理研究所生长素工作组: 植物生理学通讯, 第3期, 1959年(在印刷中)。

[2] 植物生理研究所生长素工作组: 植物生理学通讯, 第2期(1959)。

表2 醱酵过程中的若干代謝变化*

醱 酵 天 数		1	2	3	5	7
配 方 1	pH	2.5	4.6	3.75	4.0	4.4
	糖 (毫克/100 毫升)	720	340	255	0.0	0.0
	全 氮 (毫克/100 毫升)	22.37	18.64	24.68	24.68	25.10
	菌絲干重 (克/100 毫升)	1.02	1.02	1.80	1.56	1.50
	赤 霉 酸 (r/毫升)	—	—	182.4	153.6	—
配 方 15-2	pH	2.7	2.7	2.7	2.8	3.4
	糖 (毫克/100 毫升)	700	320	200	0.0	0.0
	全 氮 (毫克/100 毫升)	26.84	23.86	35.85	27.25	33.7
	菌絲干重 (克/100 毫升)	1.40	1.97	—	2.061	1.846
	赤 霉 酸 (r/毫升)	—	—	192	298	—

* 糖量的测定采用二硝基水楊酸法。全氮量是醱酵液过滤后采用凱氏微量法。赤霉菌含量是醱酵液过滤后, 采用荧光分析法。

赤霉素对几种蔬菜的效应

我們于1958年6月从应用真菌学研究所(即現在微生物研究所)获得赤霉菌种 F₉₈后, 即开始进行培养、醱酵、提炼、生理效应等工作^[1]。現將用赤霉素在若干种蔬菜上进行試驗的一些結果擇要报告如下:

試驗用的綠叶蔬菜有芹菜、弥陀芥、雪里蕻、蒿苳、莧菜、菠菜等; 豆类有蚕豆、豌豆、四季豆等; 根菜类有蘿卜、胡蘿卜等; 以及甘蓝类(甘蓝、球莖甘

蓝等)。用不同浓度的赤霉素溶液滴于植株的生长点或整株噴霧。試驗結束时, 測定植株鮮重、干重、維生素丙和叶綠素的含量, 并观察組織解剖的变化, 以比較用赤霉素处理后对蔬菜作物质量的影响。

芹菜系1958年7月下旬播种, 11月7日移植溫室。植株成活后, 于11月7日开始处理, 七天一次, 至1959年1月12日共計九次, 采用滴生长点及整株噴霧两种方法, 所用赤霉素浓度为10、100、200 p.p.m.。点滴法每株总用量分別为18、180、360微克, 噴霧法每株总用量为前一处理方法的八倍。試驗于3月2