

ция (I) получено следующее выражение (энергия активации выражена в кДж/моль):

$$K_1 = (1,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-11} \exp(-5,0 \pm 0,7/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \quad (\text{II})$$

Ранее нами была исследована элементарная реакция этого же хлорид с атомарным кислородом [1]



для константы скорости которой в температурном интервале 530—890 К было получено выражение

$$K_2 = (6,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-11} \exp(-40,2 \pm 2,0/RT)$$

в тех же единицах. Сравнение этого выражения с K_1

показывает, что и в данном случае соблюдается обнаруженная нами ранее закономерность: хлориды с атомами Н реагируют значительно быстрее, чем с атомами О.

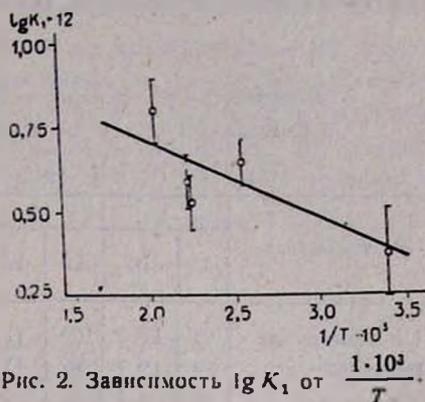


Рис. 2. Зависимость $\lg K_1$ от $\frac{1 \cdot 10^3}{T}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Г. Мкрян, Э. Н. Саркисян, С. А. Арутюнян, С. Г. Габриелян, Кин. и кат., 22, 1336 (1981).
2. Т. Г. Мкрян, С. А. Чобанян, Э. Н. Саркисян, А. И. Баратов, Арм. хим. ж., 31, 72 (1978).
3. Т. Г. Мкрян, С. А. Арутюнян, Э. Н. Саркисян, Арм. хим. ж., 31, 377 (1978).
4. В. Н. Кондратьев, Константы скорости газофазных реакций, Справочник, Изд. «Наука», М., 1971, стр. 15, 34.

Армянский химический журнал, т. 37, № 6, стр. 385—388 (1984 г.)

УДК 543.42.062 : 546 : 681

ЭКСТРАКЦИОННО-ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЛЛИЯ АКРИФЛАВИНОМ

Л. А. ГРИГОРЯН, Р. Г. ДАЯН и В. М. ТАРАЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 15 IX 1983

Акридиновые красители [1, 2] по сравнению с широко применяемыми родаминами [3, 4] являются более селективными реагентами для экстракционно-флуориметрического определения галлия. Настоящее сообщение посвящено изучению возможности применения основного красителя акрифлавина (3,6-диамино-N-метилакридина) для определения микрограммовых количеств галлия.

В кислом растворе катион акрифлавина (АФ) образует экстрагируемые органическими растворителями ионные ассоциаты с хлоргаллат- и

бромгаллат-ионами. Среди испытанных растворителей (табл. 1) наибольшее извлечение ионных ассоциатов и сравнительно низкое извлечение простой соли красителя обеспечивает 1,2-дихлорэтан, который и был применен в экспериментах. Как видно из табл. 1, в качестве экстрагентов могут быть применены также бутилацетат и амилацетат.

Таблица 1

Зависимость интенсивности флуоресценции экстрактов хлор- (1) и бромгаллата (2) АФ от природы экстрагента. $C_{\text{Ос}} = 2,87 \cdot 10^{-5} \text{ М}$.

$C_{\text{АФ}} = 1,43 \cdot 10^{-3} \text{ М}$, $C_{\text{НСл}} = C_{\text{НВг}} = 4,5 \text{ М}$, $V_{\text{п}} = V_{\text{о}} = 5 \text{ мл}$

Растворитель	1		2		Растворитель	1		2	
	ΔI	$\Delta I/I_x$	ΔI	$\Delta I/I_x$		ΔI	$\Delta I/I_x$	ΔI	$\Delta I/I_x$
1,2-Дихлорэтан	93	17,2	100	17,0	Хлороформ	13	0,7	15,0	0,5
Бутилацетат	84	11,7	88	11,3	Ксилол	5	0	5	0
Амилацетат	88	8,3	91	8,1	Бензол	3	0	3	0
Изоамилацетат	75	4,1	80	3,8	Толуол	2	0	2	0
Этилацетат	42	2,5	42	2,0	Четыреххлористый углерод	0	0	0	0
Ацетилацетат	58	1,4	64	1,2					

Экстракция хлоргаллата АФ дихлорэтаном из водных фаз, содержащих одинаковые количества галлия и АФ, но разные количества соляной кислоты, показала, что максимальную и постоянную интенсивность флуоресценции имеют экстракты, полученные из 4,0—6,0 М растворов HCl (рис.). Фоновое излучение экстрактов во всем исследованном интервале кислотности (1,0—9,0 М) имеет тенденцию к снижению, что объясняется увеличением степени протонизации красителя. Максимальное извлечение хлоргаллата АФ наблюдается при содержании 20-кратного количества АФ в водной фазе (фактор извлечения 0,87). Равновесное распределение хлоргаллата АФ между фазами наступает при 1-минутном встряхивании. Молярное соотношение катиона АФ и хлоргаллат-иона, определенное методами изомолярных серий и сдвига равновесия, равно 1 : 1. Градуировочный график остается прямолинейным до содержания 2 мкг/мл галлия. Предел обнаружения ($C_{\text{мин}; 0,95}$), определенный по 3s критерию, равен 0,002 мкг/мл. Определению 2 мкг галлия не мешают (в скобках дается кратность в молях): Al, Ca, Mg, Cd, Te (IV) и In (10^8); Ge, Co, Ni и Fe (III) (10^5); Mn (II), Be, Se (IV) Sn (IV) и Sb (III) (10^4); As (V) (10^3); Hg (II) (10^2). Определению мешают Tl (III), Au (III) и Sb (V). Разработанный метод был применен для определения галлия в калий-алюминиевых квасцах, алюмосиликатных породах и в образце металлического германия (табл. 2).

Выполнение определения. 1) Навеску (0,5—1,0 г) алюмосиликата разлагают сплавлением с карбонатом натрия. Сплав растворяют в 5 М HCl, раствор фильтруют, переводят в мерную колбу и доводят объем до 25 мл той же кислотой. Аликвотную часть (2,5 мл) переносят в делительную воронку, добавляют 1 мл $2 \cdot 10^{-2} \%$ раствора АФ, 1,5 мл 5 М

НСI, 5 мл 1,2-дихлорэтана и экстрагируют в течение 1 мин, затем измеряют интенсивность флуоресценции органической фазы. 2) Навеску (1,0 г) квасцов переносят в мерную колбу (25 мл), доводят объем до метки 5 М НСI. Аликвотную часть (12,5 мл) переносят в делительную воронку, добавляют 1 мл $1 \cdot 10^{-2}$ раствора АФ, 5 мл дихлорэтана и экстрагируют. 3) Навеску (1,0 г) размельченного германия растворяют в смеси (3 : 1) конц. НСI и HNO_3 при нагревании. Раствор упаривают до влажных солей, добавляют 2—3 мл конц. НСI и вновь упаривают. Эту операцию повторяют до полного удаления оксидов азота, затем растворяют в 5 мл НСI, фильтруют, добавляют 1 мл $2 \cdot 10^{-3}$ % раствора АФ, 5 мл дихлорэтана и экстрагируют.

Таблица 2
Результаты определения галлия (навеска 1 г, $n=5$, $P=0,95$)

Проба	Аттестованное содержание, %	m'	Галлий, мкг		S_r	$(\bar{C} \pm \delta) \cdot 10^{-5}$, %
			добавлено	найдено		
Алюмосиликатная порода	$5,0 \cdot 10^{-4}$	0,1	0,5	0,994	0,05	$49,4 \pm 3,1$
			1,0	1,521	0,05	$52,1 \pm 3,2$
			1,5	2,080	0,06	$50,8 \pm 3,8$
			2,0	2,547	0,06	$54,7 \pm 4,1$
Квасцы „ч. д. а.“	$5,6 \cdot 10^{-5}$	0,5	0,2	0,462	0,06	$5,2 \pm 0,4$
			0,4	0,741	0,08	$6,8 \pm 0,7$
			0,6	0,878	0,09	$5,6 \pm 0,6$
			1,0	1,352	0,12	$7,0 \pm 1,0$
Германий	—	1,0	0,05	0,114	0,08	$0,64 \pm 0,06$
			0,10	0,161	0,10	$0,61 \pm 0,07$
			0,15	0,207	0,14	$0,57 \pm 0,09$
			0,20	0,265	0,18	$0,65 \pm 0,13$

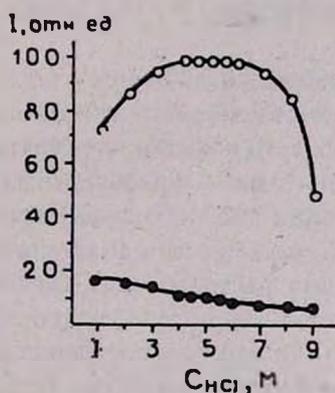


Рис. Зависимость интенсивности флуоресценции АФ (1) и хлораурата АФ (2) от концентрации соляной кислоты в водной фазе. $C_{\text{ОА}}=1,03 \cdot 10^{-9}$ М, $C_{\text{АФ}}=2,28 \cdot 10^{-5}$ М, $V_{\text{в}}=V_{\text{о}}=5$ мл.

Содержание галлия определяют с помощью градуировочного графика или методом добавок.

1. И. А. Блюм, Экстракционно-фотометрические методы анализа с применением основных красителей, Изд. «Наука», М., 1970, стр. 126
2. А. П. Головина, Л. В. Лещин, Химический люминесцентный анализ неорганических веществ, Изд. «Химия», М., 1978, стр. 189.
3. Л. А. Григорян, А. П. Погосян, В. М. Тараян, Арм. хим. ж., 25, 931 (1972).
4. В. К. Рунов, С. М. Сапежинская, А. Н. Бризгалов, А. П. Головина, ЖАХ, 38, 51 (1983).

Армянский химический журнал, т. 37, № 6, стр. 388—390 (1984 г.)

, УДК 543.422.4+546.683+546.264.31

СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМАРНОГО ТАЛЛИЯ С ДВУОКИСЬЮ УГЛЕРОДА

Т. С. КУРТИКЯН и С. Г. КАЗАРЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 13 VII 1983

Координация молекулы CO_2 атомом металла в гетеролигандных комплексах переходных элементов в настоящее время является надежно установленным фактом [1, 2]. Спектрально охарактеризованы также существующие при низких температурах гомолигандные комплексы CO_2 с Ag [3] и Cu [4], полученные взаимодействием атомарных металлов с CO_2 . В отличие от переходных металлов реакция CO_2 с атомарным Li привела к оксалату Li [5].

В настоящей работе предпринята попытка обнаружения координации CO_2 атомарным Tl, для которого теоретические расчеты предсказывали существование комплекса с CO_2 более устойчивого, нежели с Cu [6].

Методика эксперимента отличалась от ранее описанной [4] лишь тем, что металлический Tl испаряли из титановой ячейки Кнудсена, помещенной в кварцевую печь, обеспечивающую температуру $\sim 600^\circ$.

Эксперименты с тщательно осушенным CO_2 не привели к взаимодействию Tl с CO_2 , тогда как наличие следов влаги приводило к образованию в процессе нагрева конденсата до комнатной температуры не растворимого в органических растворителях бесцветного кристаллического вещества. Водный раствор его дает полосу поглощения в ультрафиолетовой области спектра с максимумом поглощения при 213 мμ.

В ИК спектре полученного вещества (рис. а) наблюдалось значительное число полос, наличие которых делало маловероятным отнесение их к координированной CO_2 . Отсутствие полос в области $> 1400 \text{ см}^{-1}$ говорит о том, что в случае предполагаемой координации молекула CO_2 сильно изогнута: иначе полоса антисимметричного валентного колебания CO_2 должна была бы лежать в области 2000 см^{-1} . Для изогнутой же молекулы CO_2 из-за присутствия тяжелого атома металла в исследованной области спектра ($400\text{—}3800 \text{ см}^{-1}$) надо было ожидать появления