

ցնտրացիայից կախված փոփոխվում են գծայնորեն, Երկկոմպոնենտային համակարգերի համար որոշված են համատեղ օքսիդացման կինետիկական պարամետրերը:

COOXIDATION OF BICOMPONENT SYSTEMS OF CHOLESTERYL ETHERS

R. L. VARDANIAN and G. V. PARSIAN

The kinetic regularities of the cooxidation of bicomponent systems of cholesteryl ethers have been studied. It has been shown that their oxidation rates change linearly depending on the component concentrations.

The cooxidation kinetic parameters have been determined for bicomponent systems.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. Л. Варданян, Арм. хим. ж., 35, 93 (1982).
2. Р. Л. Варданян, О. А. Джангирян, Г. В. Парсян, З. А. Григорян, Арм. хим. ж., 38, 735 (1983).
3. В. Ф. Цепалов, ЖФХ, 35, 1086 (1961).
4. И. А. Опейда, А. Г. Матвиенко, ДАН Укр. ССР, № 4, 281 (1979).
5. И. А. Опейда, ДАН Укр. ССР, № 3, 245 (1976).
6. Р. Л. Варданян, А. Г. Ванвсян, Арм. хим. ж., 36, 481 (1983).
7. Р. Л. Варданян, Р. А. Гаспарян, Г. В. Парсян, Кн. в кат., 25, 1048 (1984).
8. Г. Э. Дингян, Р. Л. Варданян, М. Г. Варданян, Б. Б. Ханукаев, Арм. хим. ж., 30, 295 (1977).
9. Р. Л. Варданян, Р. А. Гаспарян, Г. В. Парсян, Арм. хим. ж., 36, 764 (1983).
10. Е. Т. Денисов, Константы скорости гомологических жидкофазных реакций, Изд. «Наука», М., 1971, стр. 12.

Армянский химический журнал, т. 38, № 4, стр. 223—228 (1985 г.)

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.92+543.25+688.8

ОСНОВНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ КРАСИТЕЛИ КАК АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ

Х. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГАЛОГЕНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА (III) С ДИМЕТИЛТИОНИНОМ

Е. Н. ОВСЕПЯН, Г. Г. ДАРБИНЯН и Г. Н. ШАПОШНИКОВА

Ереванский государственный университет

Поступило 3 II 1984

Исследовано взаимодействие хлоридного и бромидного комплексов золота (III) с диметилтионином амперометрическим методом. Взаимодействие имеет место как в солянокислой, так и в сернокислой средах (рН от 3 до 1 н) в присутствии хлорид- и бромид-ионов. Оптимальная концентрация галогенидов составляет 0,1—4,0 н для хло-

ряда и 0,1—1,0 м для бромида. Амперометрическое титрование золота (III) осуществимо при 0—0,4 В по току восстановления золота (III) и диметилтионина. Конечное титрование отмечается при соотношении реагирующих компонентов золото (III): диметилтионин=1:2. Диапазон определяемой концентрации равен $9 \cdot 10^{-3}$ — $9 \cdot 10^{-6}$ М. Исследовано влияние сопутствующих ионов. Метод применен к определению золота в золотосодержащих рудах.

Рис. 1, табл. 3, библиографические ссылки 8.

Ранее нами было изучено взаимодействие тиазиновых красителей тетра-, приметилтионина с некоторыми элементами, в том числе с золотом (III), и показана возможность их применения как амперометрических реагентов [1—5]. Указанные реагенты выгодно отличаются от других амперометрических реагентов своей устойчивостью [6].

Настоящая работа посвящена изучению взаимодействия другого представителя этого ряда—диметилтионина (ДМТ) с золотом (III).

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Амперометрическое титрование золота (III) ДМТ проводили на собранной амперометрической установке с применением платинового микроэлектрода. Электрод сравнения—меркуриодидный. Рентгенофазовый анализ проводили порошковым методом на приборе УРС-55 с камерой РКД 57,8 с применением неотфильтрованного излучения меди. Спектры ЭПР сняты на спектрометре ЭПР-2 м.

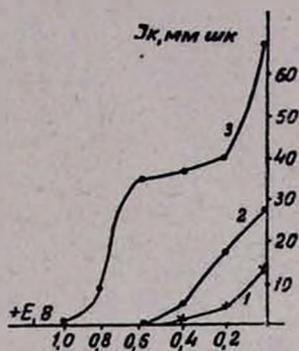
Раствор золота (III) готовили растворением навески золотохлористоводородной кислоты марки «ч. д. а.» в 0,1 м хлориде натрия. Раствор ДМТ готовили растворением навески в дистиллированной воде с последующим определением титра [7]. При амперометрическом определении золота (III) рекомендуется титр диметилтионина устанавливать по стандартному раствору золота (III). Чистота ДМТ проверена хроматографическим методом. Титр раствора устойчив в течение 6 месяцев [6].

Как уже было показано на примере тетра- и триметилтионинов [1], с ДМТ реагирует ацидокомплекс золота (III) с образованием «твёрдой фазы». В качестве электроотрицательных лигандов для образования ацидокомплексов золота (III) нами были применены хлорид- и бромид-ионы. Изучены вольтамперные кривые золота (III) и ДМТ на хлорид- и бромидсодержащих фонах. На рисунке приведены вольтамперные кривые восстановления фона, ДМТ и золота (III) на хлоридном фоне. Как видно из рисунка, золото (III) обуславливает катодный ток при +0,6—0 В, ДМТ дает катодный ток при +0,5—0 В. Слабо выраженный анодный ток ДМТ на этом же фоне не имеет практического значения. Поэтому амперометрическое титрование золота (III) ДМТ проводили по току восстановления золота (III) и ДМТ. Аналогичные результаты получены в катодной области и на бромидном фоне. В анодной области ток окисления ДМТ пережрывается током окисления бромида. В дальнейшем титрование проводили при +0,2 В как в хлоридной, так и в бромидной среде.

Так как в реакции участвует анионный комплекс золота (III), необходимо было исследовать влияние концентрации хлорида и бромида на амперометрическое определение золота.

Исследования показали, что оптимальными являются 0,1—4 М и 0,1—1 М растворы хлорида и бромида, соответственно. Рабочими концентрациями явились 0,5 М растворы галогенидов.

Рис. Вольтамперные кривые: 1—фона (0,1 н серная кислота и 0,1 н хлорид натрия), 2— $1 \cdot 10^{-4}$ М диметилтионина на фоне 0,1 н серной кислоты и 0,1 н хлорида натрия, 3— $1 \cdot 10^{-4}$ М золота (III) на фоне 0,1 н серной кислоты и 0,1 н хлорида натрия.



При изучении влияния кислотности установлено, что взаимодействие возможно в сернокислой, сернистой и азотнокислой средах при рН 3—1 н. Последующие титрования проводили при 0,5 н кислотности.

Перегиб на кривой амперометрического титрования, проведенного в оптимальных условиях, соответствует мольному отношению Au (III): ДМТ=1 : 2. Это отношение подтверждено также химическим анализом «твердой фазы» на галоген и азот*.

	Азот, %	Галоген, %
Теоретически рассчитано:	7,64	30,52
определено:	7,87	30,57

Так как галогенидный анионный комплекс золота (III) однозаряден, следовало ожидать, как и в случае с тетра- и приметилтионином, что в реакцию вступит 1 моль однозарядного катиона красителя. Соотношение Au (III): ДМТ=1 : 2 можно было объяснить сосаждением еще одной молекулы ДМТ. Для выяснения полученный осадок и ДМТ подвергли рентгенофазовому анализу. Данные, приведенные в табл. 1, свидетельствуют о том, что исследуемый осадок представляет собой индивидуальное химическое соединение.

Известно, что молекулы, подобные молекуле ДМТ, обладают ЭПР-резонансом, а в связанном виде этот эффект отсутствует. Для выяснения присутствия в осадке свободного ДМТ был изучен ЭПР осадка и ДМТ. ЭПР-сигнал осадка по сравнению с ДМТ незначителен, что также подтверждает факт существования индивидуального соединения.

Соотношение Au (III): ДМТ=1 : 2 следует объяснить тем, что во взаимодействие с галогенидом золота вступает димерная форма ДМТ, которая, по-видимому, более устойчива, чем димерные формы тетра- и

* Полученный осадок промывали до обесцвечивания промывных вод и отрицательной реакции на галоген.

триметилтионина. Вероятность такого объяснения подтверждается также тем фактом, что удвоенное по сравнению с тетра- и триметилтионинном количество ДМТ затрачивается и при взаимодействии с анионными комплексами платины и палладия. Таким образом, состав осадка, образующегося при взаимодействии Au (III) с ДМТ, можно представить в виде $[AuCl_4] (DMT)_2$ [8].

Таблица 1
Результаты рентгенофазового анализа
(отношения d/n и интенсивности отражений)

Диметилтионин		Бромаурат диметилтионина	
d/n	J	d/n	J
2,69	9	2,32	6
2,16	9	2,02	6
1,95	10	1,43	6
1,74	1	1,22	6
1,59	9	0,93	3
1,38	8	0,908	3
1,24	9	0,865	2
0,98	3	0,833	4
0,92	5		
0,88	5		
0,84	4		

Изучена также зависимость между диффузионным током и концентрацией золота (III). Прямолинейная зависимость наблюдается в концентрационном интервале, равном $9 \cdot 10^{-4} - 9 \cdot 10^{-6}$ М в системах KBr, KBr + H₂SO₄, KBr + HNO₃ и KCl + H₂SO₄. В системах KCl, HCl, KCl + HNO₃ этот интервал сужается и равен $9 \cdot 10^{-4} - 9 \cdot 10^{-5}$ М.

Была проверена воспроизводимость метода. Данные представлены в табл. 2.

Таблица 2
Воспроизводимость результатов определения
золота (III) диметилтионином на фоне 0,5 н KBr
и 0,1 н HNO₃ ($p=0,95$, $n=5$, $V=25$ мл)

Введено золота (III). мг/мл	Найдено золота (III). мг/мл	S
0,19000	0,18890	0,01006
0,06330	0,06530	0,05390
0,00158	0,00157	0,01550

Определению $1,6 \cdot 10^{-5}$ М золота (III) не мешают 10000-кратные количества кобальта, кадмия, цинка, 400-кратные количества меди,

200-кратные количества родия и иридия. Мешают платина и палладий в бромидной среде.

Предложенный амперометрический метод применен для определения золота в золотосодержащих рудах.

Выполнение определения

Навеску тщательно размельченной руды (5—10 г) переносят в коническую колбу, добавляют 20 мл смеси соляной и азотной кислот (3:1). После прекращения бурной реакции раствор выпаривают до влажных солей на водяной бане, добавляют 20—30 мл горячей воды, 3—5 мл конц. соляной кислоты, фильтруют и промывают горячей водой. К фильтрату объемом не более 50—60 мл прибавляют около 0,15 г теллура (IV) и 4—5 мл соляной кислоты, раствор нагревают до кипения, добавляют 15 мл 10% солянокислого гидразина, 5—10 мл 10% хлорида олова (II) в соляной кислоте (1:9) и немного фильтробумажной массы. Выпавший осадок элементарного золота оставляют на ночь для лучшей коагуляции, затем фильтруют и промывают горячей соляной кислотой (1:20). Промытый осадок растворяют на фильтре в 6—7 мл горячей соляной кислоты, содержащей 3—5 капель азотной, промывают фильтр горячей водой. К фильтрату добавляют 3—5 капель 10% хлорида натрия, упаривают досуха на водяной бане, денитрируют 2—3 раза соляной кислотой (1:1) и переносят в мерную колбу на 50 мл. Аликвотную часть (5 или 10 мл) переносят в стакан и титруют диметилтио-нином при +0,2 В на фоне 0,5 н бромидка калия (табл. 3).

Таблица 3
Правильность результатов анализа ($n=5$, $V=25$ мл, $p=0,95$)

Найдено Au (III) пробирным методом, г/г	Найдено Au (III) ДМТ, г/г	S	$\bar{c} \pm \frac{t_{\alpha} S}{\sqrt{n}}$
33,50	32,51	1,6175	$32,51 \pm 2,01$
88,60	86,68	3,1475	$86,68 \pm 3,91$

ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՆԵՐԿԱՆՑՈՒԹԵՐԸ ՈՐՊԵՍ ԱՄՊԵՐԱԶԱՓԱԿԱՆ ՌԵԱԳԵՆՏՆԵՐ

Х. Au(III) ֆինալգրեգուլացան ուսումնասիրութեանը ԴԻՄԵՏԻՈՆԻՆԻ ՀԵՏ

Ե. Ն. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ, Զ. Զ. ԴԱՐՐԻՆՅԱՆ և Գ. Ն. ՇԱՊՈՇԵՆԿՈՎԱ

Հետազոտված է Au(III) փոխազդեցութեանը դիմեթիլթիոնինի հետ: Որոշված է փոխազդեցութեան ստեխիոմետրիան: Հաստատված են որոշման օպտիմալ պայմանները: Ուսումնասիրված է կողմնակի իոնների ազդեցութեանը:

BASIC ORGANIC DYES AS AMPEROMETRIC REAGENTS

X. STUDY OF THE INTERACTION OF HALIDE COMPLEXES OF GOLD (III) WITH DIMETHYLTHIONINE

E. N. HOVSEPIAN, G. G. DARBINIAN and G. N. SHAPOSHNIKOVA

The interaction of Au (III) with dimethylthionine has been investigated and the stoichiometry of the interaction determined. The optimal conditions of the determination have been established. The action of foreign ions has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Е. Н. Овсепян, Г. Н. Шапошникова, Г. Г. Дарбинян, Арм. хим. ж., 35, 113 (1982).
2. Е. Н. Овсепян, Г. Н. Шапошникова, Тьен Ким Чан. Арм. хим. ж., 35, 27 (1982).
3. Е. Н. Овсепян, Г. Н. Шапошникова, Уч. зап. ЕГУ, № 2, 90 (1981).
4. Е. Н. Овсепян, Г. Н. Шапошникова, Г. Г. Дарбинян, Сб. материалов юбилейных научных сессий Изд. ЕГУ, Ереван, 1981, стр. 181.
5. Е. Н. Овсепян, Г. Н. Шапошникова, Тьен Ким Чан, Межвузовский сб. научных трудов «Химия и химическая технология», 1982, вып. 1, стр. 121.
6. Е. Н. Овсепян, Л. А. Мехалян, Уч. зап. ЕГУ, № 1, 71 (1976).
7. Г. Э. Фирц-Давид, Бланже, Основные процессы синтеза красителей, ИЛ, М., 1957, стр. 364.
8. А. Н. Теренин, Фотоника молекул красителей, Изд. «Наука», Л., 1967, стр. 182.

Армянский химический журнал, т. 38, № 4, стр. 228—248 (1985 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547: 541.12.012

МЕЖФАЗНЫЙ КАТАЛИЗ В РЕАКЦИЯХ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ

К. А. КУРГИНЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 19 I 1985

В обзоре обобщены результаты работ по реакциям элиминирования, проведенным по новому межфазному каталитическому методу. Приведены многочисленные примеры успешного применения этого метода в синтезе большого класса олефиновых, диолефиновых, ацетиленовых и других ненасыщенных соединений. Обсужден механизм реакции.

Реакции элиминирования являются одним из общих и широко применяемых методов синтеза ненасыщенных соединений. Их теоретическим и прикладным аспектам посвящены многочисленные исследования. Как показывает анализ имеющихся данных, многие методы элиминирования имеют ряд существенных недостатков. Реакции эти часто проводятся в безводных органических средах с применением высокочувствительных к влаге и пожароопасных щелочных металлов, их алкоголятов, амидов,