

ЛИТЕРАТУРА

1. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. — Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., Наука, 1965.
2. Нубарян Т. К., Нубарян М. А., Басенцян С. С., Багдасарян В. В., Маркосян Ф. Г. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 11, с. 675.
3. Гвоздовский Г. Н. — Окисление изо-пентана, n-пентана и головной фракции прямогонного бензина в жидкой фазе. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. М., 1966.
4. Даян В. М., Аствацатрян С. А., Кушина И. Д., Пыж М. И., Паздерский Ю. А., Левуш С. С. — Ж. хим. пром., 1982, № 6, с. 6.
5. Денисов Е. Т., Мицкевич Н. И., Агабеков В. Е. — Механизм окисления кислородсодержащих соединений. Минск. Наука и техника, 1975, с. 87.
6. Tavadian L. A., Nalbandian A. B., Vidoczny T., Gal D. — Oxidation Communications, 1983, v. 4, p. 149.
7. Тавадян Л. А. — Хим. физика, 1986, т. 5, с. 63.
8. Тавадян Л. А., Нубарян Т. К., Тоникян А. К., Налбандян А. Б. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 6, с. 343.
9. Скибида И. П., Майзус З. К., Эмануэль Н. М. — Нефтехимия, 1964, т. 4, с. 82.
10. Эмануэль Н. М., Гал Д. — Окисление этилбензола (модельные реакции). М., Наука, 1984, с. 205.
11. Жавнерко Г. К., Агабеков В. Е. — Кин. и кат., 1987, т. 28, № 3, с. 531.
12. Кораблев Л. И., Булыгин М. Г., Блюмберг Э. А., Эмануэль Н. М. — В сб. Теория и практика жидкофазного окисления. М., Наука, 1974, с. 64.

Армянский химический журнал, т. 41, № 11, стр. 672—675 (1988 г.)

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.422+542.61+546.683

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТАЛЛИЯ В ОКСИДНО-МАРГАНЦЕВЫХ РУДАХ САФРАНИНОМ Т

Дж. А. МИКАЕЛЯН, В. Ж. АРЦРУНИ и А. Г. ХАЧАТРЯН

Ереванский государственный университет

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 29 X 1987

Разработан экстракционно-спектрофотометрический метод определения микроколичеств таллия в оксидно-марганцевых рудах сафранином Т (СТ). Хлороталлат СТ экстрагируется изоамилацетатом из солянокислых растворов в интервале кислотности от рН 3,0 до 1,0 М. Предел обнаружения 0,1 мкг/мл. Определению мешают золото (III), сурьма (V), хром (VI), ртуть (II) и нитрат-ионы.

Рис. 2, библиографические ссылки 4.

Основные красители нашли широкое применение при разработке экстракционно-фотометрических и экстракционно-флуориметрических методов определения микроколичеств различных элементов, поскольку обеспечивают достаточно низкие пределы обнаружения, а в некоторых случаях — и высокую избирательность. СТ до настоящего времени использовался мало. Известны экстракционно-фотометрическое определение рения [1, 2] и экстракционно-флуориметрическое определение сурьмы [3]. В работе [2] приведены качественные реакции СТ с анионны-

ми комплексами таллия (III) с последующей экстракцией полученных соединений.

Количественное определение таллия (III) экстракцией бензолом бромоталлата СТ описано в [4]. Определение проводится лишь при одном значении кислотности (0,68 N серная или бромоводородная кислота), что ограничивает широкое практическое использование метода. Чувствительность также невысока: $\epsilon_{510} = 4,38 \cdot 10^4$; $C_t = 0,2$ мкг Тl/мл ($v = 10$ мл). В работе [4] имеются также сведения о том, что хлороталлат СТ хорошо извлекается некоторыми органическими растворителями, в том числе изоамилацетатом из 1—2 моль/л растворов соляной кислоты. Однако возможности этой реакции для определения таллия не реализованы.

Целью настоящей работы является изучение образования и экстракции хлороталлата СТ и разработка высокочувствительного экстракционно-спектрофотометрического метода определения таллия в оксидных марганцевых рудах.

Экспериментальная часть

Исходный раствор таллия (I) готовили растворением гарантийного препарата нитрата таллия (I) в дистиллированной воде. Титр устанавливали броматометрически. Для окисления таллия (I) до таллия (III) использовали свежеприготовленную хлорную воду. Раствор красителя готовили растворением навески его реактивного препарата в дистиллированной воде. Равновесные значения pH водной фазы измеряли pH-метром—милливольтметром pH-121. Спектры поглощения органических экстрактов снимали на спектрометре СФ-16.

С целью выбора подходящего экстрагента были испытаны различные органические растворители и их смеси. Наилучшим экстрагентом оказался изоамилацетат, поскольку сам краситель этим экстрагентом практически не экстрагируется, в то время как ассоциат, образованный СТ и хлороталлат-ионом, практически полностью переводится в органическую фазу путем однократной экстракции.

Для выявления оптимальных условий экстракции была изучена зависимость оптической плотности изоамилацетатных экстрактов от кислотности водной фазы в интервале pH от 4,0 до 4,0 M по соляной кислоте. Показано, что хлороталлат СТ максимально извлекается в органическую фазу в интервале кислотности от pH 3,0 до 1,0 M (рис. 1). Степень извлечения ионного ассоциата, определенная методом повторных экстракций, равна 93,1%. Равновесие экстракции устанавливается в течение 1 мин. Оптическая плотность изоамилацетатных экстрактов остается неизменной в течение 72 ч. Максимальные значения оптической плотности экстрактов обеспечиваются при концентрации СТ $1,5 \cdot 10^{-5}$ — $1,5 \cdot 10^{-4}$ M в конечном объеме водной фазы.

Прямолинейная зависимость между оптической плотностью экстрактов и концентрацией таллия в водной фазе наблюдается в интервале 0,1—8,0 мкг/мл. Среднее значение кажущегося молярного коэффициента поглощения, рассчитанное по данным градуировочного графика, $\bar{\epsilon}_{520} = (9,7 \pm 0,2) \cdot 10^4$. Молярное отношение хлороталлат-иона к

катиону красителя в образующемся ионном ассоциате было определено методом прямой линии Асмуса и оказалось равным 1:1 (рис. 2).

В найденных оптимальных условиях была изучена избирательность экстракции таллия (III) в виде ионного ассоциата с СТ изоамилацетатом. Определению таллия не мешают 10^4 -кратные количества кобальта, никеля, железа, алюминия, цинка, меди, магния, кальция. Определению мешают хром (VI), ртуть (II), золото (III), сурьма (V), нитрат-ионы.

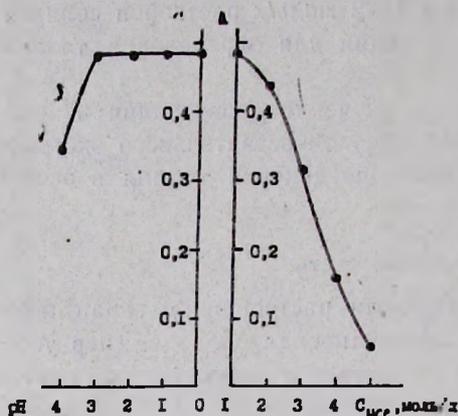


Рис. 1. Зависимость оптической плотности изоамилацетатных экстрактов от кислотности водной фазы. $C_{Te} = 5 \cdot 10^{-6}$, $C_{CT} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

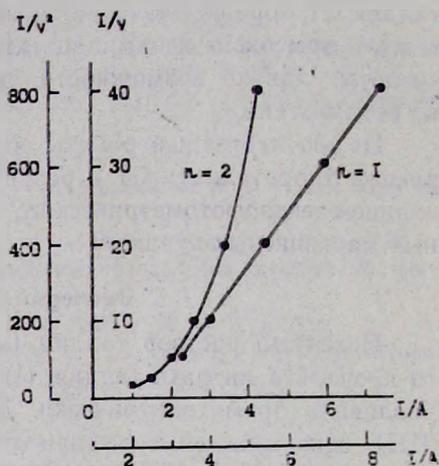


Рис. 2. Определение мольного отношения катиона СТ к хлороталлат-иону методом прямой линии Асмуса: $C_{Te} = 5 \cdot 10^{-6}$ моль/л; pH 1,0 по соляной кислоте.

Таким образом, экстракция из менее кислых водных растворов и применение изоамилацетата в качестве экстрагента позволяют обеспечить широкий интервал оптимальной кислотности и несколько более низкие пределы обнаружения при определении таллия.

На основании полученных данных разработана методика экстракционно-фотометрического определения таллия в оксидно-марганцевых рудах с пределом обнаружения 0,1 мкг/мл.

Выполнение определения. Навеску 0,5—2,0 г тонко измельченной руды обрабатывают 10 мл конц. азотной кислоты в конической колбе вместимостью 100 мл при умеренном нагревании. После разложения пробы раствор упаривают досуха, проводят денитрацию, доводят объем до 25 мл с помощью 3,0 М соляной кислоты, приливают 1 мл 10% раствора нитрита натрия и оставляют на 5—10 мин. Избыток нитрита удаляют при помощи 0,5 мл насыщенного раствора мочевины.

Аликвотную часть раствора переносят в делительную воронку, доводят кислотность раствора до pH 1,0 и добавляют 1,0 мл 0,0125% раствора СТ. Доводят объем водной фазы до 10,0 мл дистиллированной водой и экстрагируют равным объемом изоамилацетата. После разделения фаз измеряют оптическую плотность экстракта.

Содержание таллия определяют с помощью градуировочного графика или методом добавок. В стандартном образце руды с аттестованным содержанием таллия 0,030% найдено по предлагаемой методике 0,029% таллия (степень надежности $P=0,95$ и $n=5$, $S_r=0,07$).

ԹԱԼԻՈՒՄԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՕՔՍԻԴԱ-ՄԱՆԳԱՆԱՆՅԻՆ ՀԱՆՔԵՐՈՒՄ ՍԱՖՐԱՆԻՆ Տ-ով

Ձ. Ա. ՄԻՔԱԵԼԻԱՆ, Վ. Ժ. ԱՐՏՐՈՒՆԻ Լ Հ. Գ. ԽԱՉԱՏՐԻԱՆ

Մշակված է մանգանի օքսիդային հանքերում թալիումի միկրոքանակների որոշման լուծահանման-սպեկտրոֆոտոմետրիկական եղանակ հիմնային ներկայութիւն սաֆրանին Տ-ով: Սաֆրանին Տ-ի քլորթալատը լուծահանվում է իզոպենտիլացետատով ազաթիվային լուծույթներից 3,0-ից մինչև 1,0 Մ թթվութիւն պայմաններում: Հայտնաբերման սահմանը կազմում է 0,1 մկգ/մլ: Որոշմանը խանգարում են ոսկի (III)-ը, ծարիր (V)-ը, քրոմ (VI)-ը, սընդիկ (II)-ը, նիտրատ-իոնները:

THALIUM DETERMINATION IN MANGANESE-OXIDIC ORES BY SAFRANINE T

J. A. MIKAELIAN, V. J. ARTSROUNI and A. G. KHACHATRIAN

An extraction-spectrophotometric method of thalium microquantities determination in manganese oxidic ores by safranine T has been worked out. Chlorothallate of safranine T is extracted by isopentylacetate from hydrochloric solutions over a range of $pH=3,0-1,0$ M. The lower limit of detection of the method 0,1 *mkg/ml*, gold (III), antimony (V), chromium (VI), mercury (II), and nitrate ions interfere in the analysis.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пилипенко А. Т., Нгуен Монг Шинь—Укр. хим. ж., 1966, т. 32, № 11, с. 1211.
2. Пилипенко А. Т., Нгуен Монг Шинь—Укр. хим. ж., 1968, т. 34, № 5, с. 400.
3. Матаеец М. А., Щербов Д. П., Ахметова С. Д.—ЖАХ, 1974, т. 29, № 4, с. 740.
4. Пилипенко А. Т., Нгуен Монг Шинь—ЖАХ, 1968, т. 23, № 7, с. 934.

Армянский химический журнал, т. 41, № 11, стр. 675—678 (1988 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.724.3

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

ЗАМЕЩЕННЫЕ 4-МЕТИЛ-Δ³-БУТЕНОЛИДЫ В РЕАКЦИИ МИХАЭЛЯ

А. А. АВЕТИСЯН, А. А. КАГРАМАНЯН и Г. С. МЕЛИКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 28 X 1987

Конденсацией замещенных 4-метил-Δ³-бутенолидов с акрилонитрилом и метиловым эфиром акриловой кислоты получены соответствующие 4-γ-циан- и 4-γ-карбметоксипропил-Δ²-бутенолиды. На примере реакции цианэтилирования 4,4,5-триметил-Δ³-бутенолида показан вклад электроноакцепторных групп в α-положении на подвижность атомов водорода метильной группы в β-положении к двойной связи.

Табл. 1, библи. ссылок 7.