

բյուրեղացման արդյունքների դիֆերենցիալ-թերմիկ, ռենտգենաֆազային և իկ սպեկտրոսկոպիական անալիզները: Ստացված տվյալների հիման վրա արված է եզրակացություն բորգերմանատային ապակիների հատկությունների վրա կապարի ֆտորիդի ազդեցության բնույթի մասին:

A STUDY OF PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF GLASSES IN $\text{RbB}_2\text{O}_4\text{—PbGeO}_3\text{—PbF}_2$ SYSTEM

S. A. GRIGORIAN, N. B. KNYAZIAN and V. D. KHALILEV

The glass formation and crystallization tendencies in $\text{PbB}_2\text{O}_4\text{—PbGeO}_3\text{—PbF}_2$ system have been studied. The concentration dependences of t_e , Δt_{cr} , d , α , tg , n_D , R of glasses have been studied. The differential-thermic X-ray. IR-spectral analysis of glasses and their crystallization products as well have been carried out. On the basis of data obtained the conclusion about the nature of lead fluoride influence on the properties and structure of boron germanate glasses has been made.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Павлушкин Н. М., Журавлев А. К. — Легкоплавкие стекла. М., 1970, с. 144.
2. Чеховский В. Г., Карапетян А. Х., Сизоненко А. П., Халилев В. Д. — Физ и хим. стекла, 1982, т. 8, № 2, с. 371.
3. Арутюнян Н. М. Оганесян Р. М., Халилев В. Д. — Физ. и хим. стекла, 1986, т. 12, № 5, с. 579.
4. Структура и физико-химические свойства неорганических стекол /Под ред. А. Г. Власова и В. А. Флоринской. Химия, Л., 1974, с. 123.
5. Плюсчина И. Н. — Инфракрасные спектры силикатов. М., 1967, с. 183.
6. Князян Н. Б., Халилев В. Д. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 2, с. 122.
7. Jzumtani T., Terai R — Fundamental studies of new optical glasses Bull. Osaka Ind. Res. Inst, 1952, v. 3, № 1, p. 21.
8. Shibata S., Kanamori T., Mitachi S., Manale T. — New binary $\text{PbF}_2\text{—AlF}_3$ glasses — Mat. Res. Bull, 1980, v. 15, № 2, p. 129.
9. Анпен А. А. — Химия стекла. Л., Химия, 1974.

Армянский химический журнал, т. 41, № 6, стр. 335—339 (1988 г.)

УДК 547.278 : 546.818 : 546.28

КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА (II) И СВИНЦА (IV) В НЕКОТОРЫХ СИЛИКАТСОДЕРЖАЩИХ ОБРАЗЦАХ

С. П. ЛЕБЕДЕВА, В. М. ТАРАЯН и В. М. МКРТЧЯН

АФ ВНИИ ИРЕА «РЕАХРОМ», Ереван

Поступило 19 XI 1986

Разработан метод определения свинца (II) и свинца (IV) в силикатсодержащих материалах на одной навески без предварительного отделения кремния. Методика позволяет почти вдвое уменьшить затраты труда и продолжительность определения. Табл. 2, прибл. ссылок 5.

Для анализа систем $PbO-PbO_2$ в отсутствие кремния предложено прямое комплексонометрическое титрование свинца (II) [1] или йодометрическое определение свинца (II) и свинца (IV) из отдельных навесок [1, 2]: в одной навеске определяют свинец (IV), используя уксуснокислородное вскрытие образца, во второй—сумму свинца (II) и свинца (IV) разложением пробы азотной кислотой в присутствии пероксида водорода. Определение свинца (II) и свинца (IV) в присутствии кремния требует предварительного отделения последнего в виде кремнекислоты, что замедляет анализ и снижает воспроизводимость результатов.

Цель нашего исследования—разработать малотрудоемкий метод определения свинца (II) и свинца (IV) в композиционных силикатсодержащих материалах.

Разложение проб, содержащих одновременно PbO и PbO_2 , рекомендовано проводить 5% уксусной кислотой [3]. Количественные данные об извлечении оксидов при этом не приводятся. Нами установлено, что при таком вскрытии извлекается лишь 43% суммы оксидов свинца*. Нагревание растворов способствует более полному разложению образца. При этом определяется уже до 83% суммы оксидов. Была проверена зависимость полноты разложения искусственных проб, содержащих PbO , PbO_2 и SiO_2 , от природы и концентрации органических кислот. Часть этих данных приведена в табл. 1.

Таблица 1
Влияние природы органической кислоты
на растворение свинцосодержащих силикатов
(12,8% PbO_2 ; 52,2% PbO ; 35% SiO_2 ; $g=0,1$ г)

Кислота	Найдено, г	
	PbO_2	PbO
Ледяная уксусная	0,0127	0,0459
5% уксусная	0,0128	0,0281
1% лимонная	0,0131	0,0270
10% винная	0,0136	0,0270
10% щавелевая	0,0113	0,0272

Было установлено, что замена 5% уксусной кислоты ледяной значительно увеличивает растворимость образца. Выяснилось также, что, хотя визуально наблюдается полное разложение пробы, определение суммы оксидов дает несколько заниженные результаты. Последнее позволяет высказать предположение о возможной адсорбции свинца кремневой кислотой. В таком случае результаты определения суммарной концентрации свинца должны зависеть от количества диоксида кремния в смеси. Для проверки этого предположения анализировались образцы сурика свинцового, а также искусственно приготовленные смеси с определенным содержанием сурика свинцового и различными ко-

* Анализировался сурик свинцовый, содержащий в 0,1 г $9,7 \cdot 10^{-2}$ г суммы оксида и диоксида свинца, что принято за 100%.

личествами метасиликата свинца. Установлено, что при определении свинца (II) затрата титранта в присутствии диоксида кремния больше, чем в его отсутствие, причем чем больше количество диоксида кремния, тем более занижены результаты определения свинца.

Устранить влияние кремнекислоты на определение свинца можно было бы предварительным удалением ее из раствора с помощью HF [4], однако после такой обработки результаты определения свинца (II) получаются завышенными, а сумма оксидов—заниженной. Поэтому определение проводили в присутствии кремнекислоты, но попытались освободить адсорбированный свинец (II).

Для вымывания свинца (II) нами использован ацетат аммония в среде уксусной кислоты [5]. Введение этого этапа позволяет свести к минимуму погрешность определения свинца. Следует отметить, что адсорбированный свинец (II) мешает дальнейшему определению кремния, образуя стеклообразную массу при прокаливании. После обработки сухим препаратом ацетата аммония осадок отфильтровывали, промывали, обугливали и прокаливали до постоянного веса. Правильность полученных результатов контролировали определением кремния из отдельной навески, проводя неоднократную обработку образца на водяной бане концентрированной соляной кислотой.

Выполнение определения. Навеску 0,1 г, взвешенную с точностью 0,0002 г, помещают в коническую колбу, добавляют 2 мл ледяной уксусной кислоты, нагревают до начала кипения, охлаждают, разбавляют до 20 мл водой, вносят 2 г йодида калия и сразу приливают из бюретки 15 мл 0,1 н раствора трилона Б. Раствор оставляют на 15—20 мин, время от времени перемешивают, а затем выделившийся йод оттитровывают 0,1 н раствором тиосульфата натрия, вводя перед концом титрования крахмал. Затем раствор нейтрализуют аммиаком, добавляют аммиачный буфер (рН 8—9), вносят 5—6 капель спиртового раствора индикатора хромоген черного ЕТ и избыток трилона Б оттитровывают 0,1 н раствором сульфата магния.

Первое титрование позволяет определить содержание диоксида свинца, второе—общее содержание свинца; по разности находят свинец (II). После второго титрования осадку дают хорошо отстояться, осторожно сливают водную фазу в воронку с беззольным фильтром. Осадок обрабатывают сухой солью ацетата аммония, оставляют на 10—15 мин. К образовавшейся сиропообразной массе добавляют 2 мл ледяной уксусной кислоты, 5 мл трилона Б, разбавляют дистиллированной водой до 20 мл, нейтрализуют аммиаком, добавляют аммиачный буфер с рН 8,5 и оттитровывают введенный и выделившийся трилон Б. Полученный результат вносят как поправку при расчетах содержания свинца (II). Осадок количественно переносят на тот же фильтр, промывают сначала раствором ацетата аммония, затем водой. Фильтр с осадком озоляют, прокаливают до постоянного веса.

Результаты определения оксидов свинца (II), (IV) и кремния в некоторых искусственных композиционных материалах сведены в табл. 2.

Результаты определения PbO, PbO₂ и SiO₂ в композиционных материалах предлагаемой методикой и относительное стандартное отклонение (Sr), n=7

Определяемое вещество	№	Введено, г			Определено, г		
		PbO	PbO ₂	SiO ₂	PbO (Sr)	PbO ₂ (Sr)	SiO ₂ (Sr)
Pb ₂ O ₄ · SiO ₂	1	0,0097	0,0103	0,0800	0,0092 (3,55 · 10 ⁻⁴)	0,0098 (3,26 · 10 ⁻⁴)	0,0770 (2,0 · 10 ⁻³)
	2	0,0241	0,0259	0,0500	0,0245 (3,16 · 10 ⁻⁴)	0,0262 (3,9 · 10 ⁻⁴)	0,0460 (1,31 · 10 ⁻³)
	3	0,0386	0,0414	0,0200	0,0390 (5,13 · 10 ⁻³)	0,0410 (3,91 · 10 ⁻⁴)	0,0180 (3,32 · 10 ⁻³)
Pb ₂ O ₄ · PbSiO ₃	4	0,0727	0,0103	0,0170	0,0723 (5,13 · 10 ⁻⁴)	0,1000 (5,71 · 10 ⁻³)	0,0150 (2,89 · 10 ⁻³)
	5	0,0635	0,0259	0,0106	0,0630 (5,28 · 10 ⁻⁴)	0,0254 (4,76 · 10 ⁻⁴)	0,0102 (3,87 · 10 ⁻⁴)
	6	0,0544	0,0414	0,0420	0,0540 (1,57 · 10 ⁻³)	0,0410 (4,47 · 10 ⁻⁴)	0,0390 (1,6 · 10 ⁻³)

Эти же образцы были проанализированы известным способом из разных навесок. При практически одинаковом результате анализа время, затраченное на его выполнение предлагаемым методом (из одной навески), сокращается почти вдвое.

ԿԱՊԱՐ (II) ԵՎ ԿԱՊԱՐ (IV) ԿՈՄՊԼԵՔՍՈՆՈՄԵՏՐԻԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՄԻ ՔԱՆԻ ՍԻԼԻԿԱՏ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՆՄՈՒՇՆԵՐՈՒՄ

Ս. Պ. ԼԵԲԵԴԵՎԱ, Վ. Մ. ԹԱՐԱՅԱՆ և Վ. Մ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ

Մշակված է մեկ կշռվածքի կապար (II) և կապար (IV) որոշման մեթոդ առանց սիլիցիումի նախապես անջատման: Ուսումնասիրված է մի շարք գործոնների ազդեցությունը կապարի դիօքսիդի և օքսիդի վրա սիլիցիում պարունակող նյութերում, ընտրված են դրանց որոշման լավագույն պայմանները: Առաջարկված է կապար (II) և (IV) օքսիդների և սիլիցիումի դիօքսիդի հայտնաբերման և որոշման մեթոդ մեկ կշռվածքից: Առաջարկված մեթոդը թույլ է տալիս կրկնակի կրճատել աշխատանքի ծախսը և որոշման տևողությունը:

COMPLEXONOMETRIC DETERMINATION OF LEAD (II) AND LEAD (IV) IN SOME SILICATE-CONTAINING SAMPLES

S. P. LEBEDEVA, V. M. TARAYAN and V. M. MKRTCHIAN

A method of lead (II) and lead (IV) determination in the same sample without preliminary germanium determination has been elabo-

trated. The influences of some factors on lead oxide and dioxide determination in silicate-containing compounds have been investigated, and the optimum of conditions of their determination were found. The method of determination in the same sample of oxides of lead (II) and lead (IV) oxides and silicon dioxide has been suggested. The method allows to shorten the period of determination almost on half.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. ГОСТ 10398—71. Комплексонометрический метод определения содержания основного вещества. М., 1971.
2. Свинец (II и IV) окись (2:1) для оптического стекловарения. ТУ 6—09—20—11—82.
3. Кольтгоф, И. М., Белчер Р., Стенгер В. А., Матсуяма Дж. — Объемный анализ. М., 1961, с. 340.
4. Джеффри П. — Химические методы анализа горных пород. М., Мир., 1973, с. 276.
5. Гиллебранд В. Ф., Лендель Г. Э., Брайт Г. А., Гофман Д. И. — Практическое руководство по неорганическому анализу. М., Госхимиздат, 1960, с. 235.

Армянский химический журнал, т. 41, № 6, стр. 339—346 (1988 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.853.3+722.11

ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРИМИДИНА

ЛIX. СИНТЕЗ И МАСС-СПЕКТРЫ НЕКОТОРЫХ ФУРО[2,3-d]-ПИРИМИДИНОВ

А. С. ГАПОЯН, В. С. МИРЗОЯН, В. Э. ХАЧАТРЯН
и Р. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНЫН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 18 VI 1987

Изучена возможность синтеза 2-замещенных 6-бромметил-5,6-дигидрофуоро[2,3-d]-пиримидинов бромированием соответствующих 5-аллил-6-гидрокси-пиримидинов. Установлено, что реакция циклизации зависит от характера заместителя у С2 пиримидинового ядра. Исследованы масс-спектры и биологические свойства 2-замещенных 4,6-диметилфуоро[2,3-d]пиримидинов.

Табл. 2, библиографических ссылок 10.

В продолжение изучения возможностей нового метода синтеза конденсированных пиримидиновых систем, заключающегося в первоначальном бромировании 5-аллил-6-функционально замещенных пиримидинов [1—4], исследована циклизация 2-замещенных 5-аллил-6-гидрокси-4-метилпиримидинов Ia-г.

Исходные 5-аллилпиримидины Ia-г получены модификацией известных методов [5, 6]. Следует отметить, что температуры плавления полученных соединений Ib-г не совпадали с данными работы [6]. Изуче-