

ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОГРАММОВЫХ КОЛИЧЕСТВ ПЛАТИНЫ НИЛЬСКИМ СИНИМ «Б»

Н. О. ГЕОКЧЯН, Е. Н. ОВСЕПЯН и А. Г. ХАЧАТРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 27 IX 1988

Изучено взаимодействие платины (IV) с основным красителем оксазинового ряда нильским синим «Б». Определены оптимальные условия образования и экстракции ионного ассоциата бромоплатината нильского синего; кислотность водной фазы рН 3,0—1,0 по серной кислоте; концентрация красителя $(0,8—1,2) \cdot 10^{-3}$ моль/л; концентрация бромидов калия $(0,8—2,0) \cdot 10^{-3}$ моль/л. В качестве экстрагента предложена смесь дихлорэтан-трихлорэтилен, 3:1.

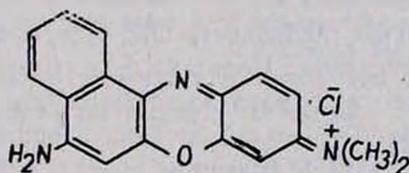
Прямолинейная зависимость между оптической плотностью органических экстрактов и содержанием платины в водной фазе наблюдается в интервале 1,6—30,0 мкг в 10 мл. Соотношение бромоплатинат—катион нильского синего в образующемся ионном ассоциате равно 1:2. Среднее значение кажущегося молярного коэффициента светопоглощения, рассчитанное из данных калибровочного графика, составляет $\epsilon_{630} = 1,5 \cdot 10^5$. Разработана экстракционно-фотометрическая методика определения платины в катализаторах.

Рис. 3, табл. 2, библиографические ссылки 5.

Ранее для определения микрограммовых количеств платины экстракционно-абсорбциометрическим методом были применены основные красители трифенилметанового и ксантенового рядов. При использовании указанных красителей наблюдается недостаточная воспроизводимость результатов, кроме того, водные растворы этих красителей и их ионных ассоциатов с ацидокомплексами платины (IV) неустойчивы во времени [1—5].

Настоящее исследование посвящено изучению возможности применения для экстракционно-абсорбциометрического определения платины красителя оксазинового ряда—нильского синего «Б», использование которого для этой цели в литературе не описано.

Нильский синий «Б» имеет следующее строение:



Экспериментальная часть

Стандартный раствор платины (IV) готовили растворением точной навески металлической платины (99,99%) в царской водке. Растворы платины (IV) меньшей концентрации готовили соответствующим раз-

бавлением исходного раствора разбавленной соляной кислотой (рН 2). Водные растворы нильского синего «Б» («ч. д. а.») готовили путем растворения навески красителя в теплой дистиллированной воде. Равновесные значения рН водных фаз контролировали потенциометром ЛПУ-01 со стеклянным электродом. Значения оптической плотности (ОП) измеряли на спектрофотометре СФ-16.

Результаты и их обсуждение

Для извлечения бромоплатината нильского синего «Б» использовали различные органические растворители и их бинарные смеси. Бензол и его гомологи, четыреххлористый углерод, трихлорэтилен, бутил-, изобутил-, изоамил- и амилацетаты не экстрагируют ни простую соль нильского синего «Б», ни его соединение с бромидным ацидокомплексом платины (IV). Дихлорэтан (ДХЭ) экстрагирует как простую соль красителя, так и его соединение с бромоплатинатом. Экстракция простой соли красителя подавляется при замене ДХЭ бинарной смесью ДХЭ-трихлорэтилен (3 : 1), которая в дальнейшем и была использована в работе в качестве экстрагента, поскольку она обеспечивает высокие значения ОП органических экстрактов ионных ассоциатов бромоплатината нильского синего «Б» при относительно невысоких значениях ОП «холостых» экстрактов (табл. 1).

Для стабилизации значений ОП органических экстрактов во времени к ним добавляли по 0,5 мл ацетона. Без добавления ацетона ОП неизменна в течение 30 мин, а после добавления 0,5 мл ацетона она остается постоянной в течение 20 ч.

Спектры светопоглощения водного раствора нильского синего «Б», экстрактов бромоплатината нильского синего «Б» и простой соли красителя представлены на рис. 1. Максимальное светопоглощение во всех трех случаях наблюдается при $\lambda = 630$ нм, что свидетельствует об образовании именно ионного ассоциата.

Для выяснения оптимальных условий экстракции была изучена зависимость ОП экстрактов от кислотности водной фазы в интервале рН от 4,0 до 7,0 и по серной кислоте. Как видно из рис. 2, максимальные и постоянные значения ОП экстрактов наблюдаются в достаточно широком интервале кислотности (рН 3,0—1,0). Дальнейшие исследования проводили при рН 1,0.

Была изучена также зависимость ОП экстрактов от концентрации аниона-лиганда и красителя. Постоянные и максимальные значения ОП экстрактов ионного ассоциата достигаются при концентрации бромида калия $(0,8—2,0) \cdot 10^{-3}$ моль/л и концентрации нильского синего «Б» $(1,5—2,0) \cdot 10^{-4}$ моль/л в конечном объеме водной фазы. Образовавшийся ионный ассоциат переходит из водной фазы в органическую при 2—3-минутном встряхивании. Степень извлечения была определена методом реэкстракции и составляет 99,8%. ОП экстрактов, полученных в оптимальных условиях, как уже было указано, остается неизменной в течение 20 ч.

Таблица 1

Оптическая плотность органических экстрактов ионных ассоциатов бромоплатината нильского синего „Б“

$$C_{Pt} = 6,8 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л};$$

$$C_{\text{красителя}} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л};$$

$$C_{Br-} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}; \text{ рН } 1,0 \text{ по серной кислоте}; l = 1,0 \text{ см}; \lambda = 630 \text{ нм}$$

Органический растворитель	$A_{хр}$	$A_{сх}$
Бензол	0,0	0,0
Толуол	0,0	0,0
Ксилол	0,0	0,0
Тетрахлоруглерод	0,0	0,0
Трихлорэтилен	0,0	0,01
Хлороформ	0,55	0,38
Этилацетат	0,11	0,09
Бутилацетат	0,06	0,05
Изобутилацетат	0,01	0,02
Амилацетат	0,0	0,01
Дихлорэтан	1,30	0,60
ДХЭ-тетрахлоруглерод		
9:1	0,39	0,90
8:2	0,28	0,58
ДХЭ-трихлорэтилен		
9:1	0,44	1,15
8:2	0,38	1,05
7,5:2,5	0,32	1,00
7:3	0,23	0,80
6:4	0,19	0,47
5:5	0,11	0,29
Трихлорэтилен-ацетон		
9,5:0,5	0,01	0,01

$A_{с/х}$ — оптическая плотность экстрактов ионного ассоциата бромоплатината нильского синего „Б“ относительно „холостых“;

$A_{х/р}$ — оптическая плотность „холостых“ экстрактов относительно растворителя.

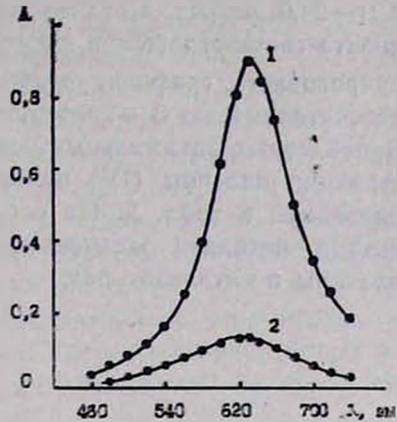


Рис. 1. Спектры поглощения экстракта бромоплатината нильского синего „Б“ (1) и самого красителя (2). $C_{Pt} = 6,8 \cdot 10^{-6}$ моль/л; $C_{\text{красителя}} = 1,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{Br-} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $l = 1,0$ см; рН 1,0 по H_2SO_4 .

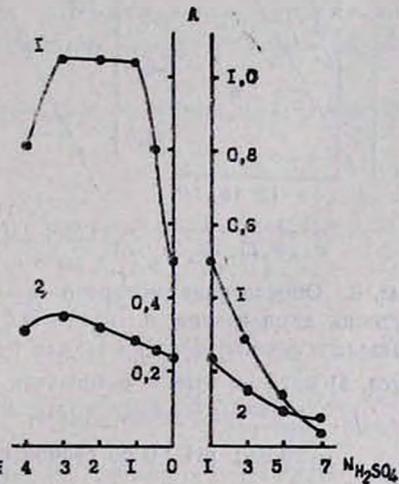


Рис. 2. Зависимость ОП экстрактов бромоплатината нильского синего „Б“ и самого красителя от кислотности водной фазы: (1) — бромоплатинат, (2) — краситель. $C_{Pt} = 6,8 \cdot 10^{-6}$ моль/л; $C_{\text{красителя}} = 1,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{Br-} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $l = 1,0$ см; $\lambda = 630$ нм.

Мольное соотношение платины (IV) и нильского синего «Б» в образующемся ионном ассоциате было определено методом прямой линии Асмуса и методом сдвига равновесия (рис. 3) и оказалось равным 1:2. Диапазон определяемых концентраций платины составляет

0,21—24,0 $\mu\text{кг/мл}$. Среднее значение кажущегося молярного коэффициента светопоглощения, рассчитанное по данным калибровочного градуировочного графика, равно $\bar{\varepsilon}_{630} = 1,5 \cdot 1,5 \cdot 10^5$. Предел обнаружения, рассчитанный по 3 s -критерию, составляет 0,01 $\mu\text{кг}$ платины в 1 мл . В найденных оптимальных условиях была изучена избирательность экстракции платины (IV) нильским синим «Б». Полученные результаты приведены в табл. 2. На основании полученных данных была разработана методика экстракционно-абсорбиметрического определения платины в катализаторах.

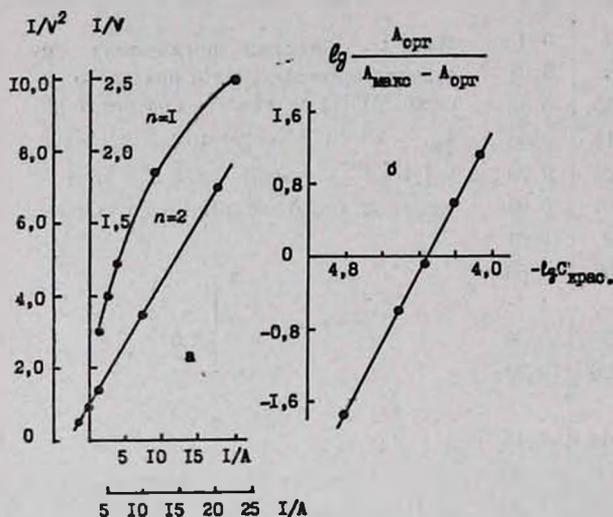


Рис. 3. Определение молярного соотношения реагирующих компонентов в экстрактах бромоплатината нильского синего «Б»: а) методом прямой линии Асмуса, б) методом сдвига равновесия. $C_{\text{Pt}} = 1,7 \cdot 10^{-6}$ моль/л; $C_{\text{Br}^-} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $l = 1,0$ см; $\lambda = 630$ н.м; рН 1,0 по серной кислоте.

Таблица 2

Допустимые количества посторонних ионов при экстракционно-фотометрическом определении платины
 $C_{\text{Br}^-} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л;
 $C_{\text{красителя}} = 1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л;
 $l = 1,0$ см; рН 1,0 по серной кислоте. Содержание платины (IV) 6,7 $\mu\text{кг}$ в 10 мл

Элемент	$C_{\text{эл.м.}}/C_{\text{платины}}$
Кальций	$1,5 \cdot 10^5$
Никель	$0,9 \cdot 10^5$
Цинк	$1,4 \cdot 10^4$
Кобальт (II)	$3,0 \cdot 10^4$
Марганец (II)	$6,0 \cdot 10^4$
Алюминий	$3,0 \cdot 10^4$
Магний	$6,0 \cdot 10^4$
Кадмий	$1,6 \cdot 10^3$
Медь	$4,6 \cdot 10^4$
Хлориды	$7,4 \cdot 10^3$
Нитраты	$1,4 \cdot 10^1$

Определению мешают золото (III), таллий (III), палладий (II), сурьма (V) и железо (III).

Выполнение анализа

Навеску тонкоизмельченного катализатора массой около 0,5 г переносят в коническую колбу вместимостью 100 мл , смачивают дистиллированной водой (2—3 мл), прибавляют 5—7 мл конц. соляной кислоты, 1—2 мл конц. азотной кислоты и нагревают на водяной бане. После прекращения бурной реакции раствор упаривают до объема 2—3 мл , добавляют 5—7 мл конц. соляной кислоты и вновь упаривают, повторяя операцию еще 3—5 раз, после чего упаривают раствор до влажных солей. Раствор охлаждают, добавляют 10—15 мл горячей

0,01 М соляной кислоты, нагревают до 70—80°, отфильтровывают осадок носителя—оксида алюминия, промывают на фильтре горячей подкисленной (до pH 2,0) дистиллированной водой, собирая фильтрат в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят объем до метки.

Аликвотную часть этого раствора (1,0 мл) переносят в делительную воронку, создавая оптимальные условия экстракции. «Холостые» экстракты готовят из водных фаз, не содержащих платину (IV), и измеряют ОП экстрактов ионного ассоциата относительно «холостых» экстрактов. Содержание платины в анализируемом препарате определяют с помощью градуировочного графика или методом добавок. При определении содержания платины в катализаторах с паспортным содержанием платины 0,10 и 0,20% было найдено по разработанной методике соответственно $(0,100 \pm 0,008)$ % и $(0,203 \pm 0,007)$ % при степени надежности $P = 0,95$ и $n = 5$.

ՊԼԱՏԻՆԻ ՄԻԿՐՈԳՐԱՄԱՑԻՆ ՔԱՆԱԿՆԵՐԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ԱՐՍՈՐԲՑԻՈՄԵՏՐԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒՔ-ՆԻՆՅԱՆ ԿԱՊՈՒՅՏՈՎ

Ն. Օ. ԳԵՈԿՉԻԱՆ, Ե. Ն. ՀՈՎՍԵՓԻԱՆ և Հ. Գ. ԽԱՉԱՏՐԻԱՆ

Պլատինի միկրոգրամային քանակների էքստրակցիոն-արսորբցիոմետրական որոշման համար կիրառվել է օքսազինային շարքի հիմնային ներկանյութ նիլյան կապույտը:

Մշակվել է կատալիզատորներում պլատինի որոշման էքստրակցիոն-արսորբցիոմետրական եղանակ:

EXTRACTION-ABSORBTIOMETRIC DETERMINATION OF MICROGRAMM AMOUNTS OF PLATINUM (IV) BY NILE BLUE „A“ DYE

N. O. GEOKCHIAN, E. N. HOVSEPIAN and A. G. KHACHATRIAN

An interaction of platinum (IV) with major dye of oxazine series — Nile blue „B“ has been studied.

The straight line plot of optical density of organic extracts versus platinum content in the aqueous phase was observed for concentration range 1.6—30.0 *mk*g in 10 *ml*. The ratio of bromoplatinate-cation of Nile blue in the ion associate is 1:2. The average value of molar coefficient of light absorbtion $E_{0.30} = 1,5 \cdot 10^5$. The extraction-photometric method of platinum determination in catalysts has been worked out.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Овсепян Е. Н., Чан Ким Тьен, Микаелян Дж. А. — ЖАХ, 1982, т. 36, № 7, с. 1277.
2. Овсепян Е. Н., Микаелян Дж. А., Чан Ким Тьен. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 2, с. 86.

3. Овсепян Е. Н., Микаелян Дж. А.— Межвуз. сборник научн. трудов, Химия и хим. технология, Ереван, 1987, № 4, с. 146.
4. Овсепян Е. Н., Микаелян Дж. А., Чан Ким Тьен.— Межвуз. сборник научн. трудов, Химия и хим. технология, Ереван, 1987, № 4, с. 76.
5. Овсепян Е. Н., Микаелян Дж. А., Чан Ким Тьен.— Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 11, с. 690.

Армянский химический журнал, т. 42, № 5, стр. 294—313 (1989 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.35+547.9

АЛКЕНИЛМАГНИЙГАЛОГЕНИДЫ В СИНТЕЗЕ ПРИРОДНЫХ МОЛЕКУЛ

Ш. О. БАДАНЯН и С. А. ВОРСКАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 20 VI 1988

В в е д е н и е

На современном этапе развития химии природных соединений алкенилмагнийгалогениды (АМГ) успешно используются для конструирования ряда важных классов природных молекул. Синтезы основаны главным образом на реакциях АМГ с карбонильной группой, оксирановой группировкой, на их способности селективно присоединяться к активированным или сопряженным кратным связям. Между тем несмотря на кажущуюся обширность литературного материала в этой области, фактически отсутствуют его обобщение и систематизация. Известен только обзор Нормана «Алкенилмагнийгалогениды», где имеются лишь разрозненные данные относительно синтеза природных соединений [1]. Целью настоящего обзора является систематизация литературных данных по применению АМГ в синтезе природных соединений, в частности, терпенов, феромонов, ювеноидов и т. д.

1. Синтез терпенов

Начиная с пятидесятих годов для построения молекул терпенов широко использовались АМГ. Здесь прежде всего следует отметить применение винилмагнийбромида в синтезе изопреноидных спиртов—линалоола (1) и неролидола (4) [2], а также (\pm)-линалилацетата [3]. Совсем недавно был предложен другой путь конструирования (\pm)-линалоола, основанный на взаимодействии винилмагнийбромида с метилгептеноном [4, 5].